Eine neue Methode zur Messung kleiner Temperaturdifferenzen, angewandt auf die Untersuchung der Temperaturverhältnisse in Kältemischungen mit Kohlensäureschnee.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Eduard Caspar

aus Magdeburg.

Marburg.

R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser).

1913.

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 15. Februar 1913.
Referent: Professor Dr. A. Thiel.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

A. Einleitung.

Die vorliegende Untersuchung setzt sich zum Ziel, die Temperaturverhältnisse bei Kältebädern aus trocknem Kohlensäureschnee und solchen aus Gemischen von Kohlensäureschnee mit Äther, Alkohol und anderen Flüssigkeiten klar zu legen. Als Richtschnur hat dabei die Phasenlehre von Willard Gibbs zu dienen, deren Geltungsbereich durch das Auftreten von Verbindungen zwischen den Komponenten nicht eingeschränkt wird, die aber zu besonders einfachen und übersichtlichen Folgerungen führt, wenn die Komponenten keine chemischen Verbindungen eingehen.

Auf umstehender Tabelle sind die bisherigen Angaben über die Temperatur von Kältebädern mit Kohlensäureschnee zusammengestellt. In der soeben erschienenen 4. Auflage der Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein finden sich in der hierfür vorgesehenen Rubrik nur die offenbar mit größeren Versuchsfehlern behafteten Ergebnisse der älteren Bestimmungen von Cailletet und Colardeau an Mischungen von Kohlensäureschnee mit verschiedenen Lösungsmitteln. Da diese Untersuchungen teils „in Luft", teils „im Vakuum" ausgeführt sind, tragen die erhaltenen Werte überdies mehr zufälligen Charakter; der im Original ebenfalls enthaltene Wert für die Kohlensäureschnee-Temperatur ist geradezu unverständlich.

Die größte Genauigkeit bei der Bestimmung der Temperatur von trocknem Kohlensäureschnee dürften Holborn, Kuenen und Robson sowie Regnault erzielt haben. Holborn fand mit dem Wasserstoff-Thermometer −78,44°, Kuenen und Robson mit dem Platin-Widerstandsthermometer −78,32° und Regnault −78,16°.

Tabelle 1.

Name des Forschers	Literatur	Angewandte Methode	Temperatur bei 760 mm Druck: trockner CO_2-Schnee	Äther-Bad	Alkohol-Bad	Aceton-Bad
Cailletet u. Colardeau	C. r. **106**, 1631 (1888)	Thermoelem.	—60°	—77°	—72°	
Cailletet	C. r. **112**, 1170 (1890)	—	—80°			
Villard u. Jarry	C. r. **120**, 1413 (1895)	Toluoltherm.	—79°			
Wohl u. Losanitsch	Chem. Zentr. Bl. 1906 I_1, 426	—		—80°		—86°
B. Roozeboom	Heterog. Gleichgew. II_1, 341 (1904)	—	—79°	—80°	—80°	—88°
Kamerlingh Onnes	Comm. Phys. Lab. Suppl. 9, 85—96	—	—78°			
Ladenburg u. Krügel	Ber. D. Ch. Ges. 32, 1820 (1899)	H_2-Gastherm.			—78,6°	
Witkowski	Phil. Mag. [5] **41**, 301 (1896)	Pt-Wdst. Therm.		—78,5°		
Olszewski	Travers, Unters. v. Gasen 277/78	—			—78,2°	
Holborn u. Wien	Ann. d. Phys. [NF] 59, 213 (1896)	Gastherm.			—78,3°	
Du Bois u. Wills	Verh. d. D. phys. Ges. 1, 168 (1899)	Fe-Konst. Thermoel.	—79,2°			
Regnault	Ann. ch. phys. [3] 26, 259 (1849)	Gastherm.	—78,16°			
Kuenen u. Robson	Phil. Mag. [6] 3, 149 (1902)	Pt-Wdst. Therm.	—78,32°			
Holborn	Ann. d. Phys. [IV] 6, 245 (1901)	H_2-Gastherm.	—78,44°		—78,34°	
J. u. A. Zeleny	Phys. Ztschr. 7, 719 (1906)	Ni-Fe Thermoelem.	—78,34°	—78,34°	—78,34°	
J. Zeleny u. R. H. Smith	Phys. Ztschr. 7, 670 (1906)	Ni-Fe Thermoelem.	—78,2°			

Für die Temperatur eines breiigen Alkoholbades — so will ich kurz die Kältemischung von Kohlensäureschnee mit Alkohol nennen — fand Holborn zugleich eine um 0,1° höhere Temperatur, nämlich 78,34° bei 760 mm Druck.

Diesen letzten Wert benutzten J. und A. Zeleny als Haupt-Eichungspunkt ihrer Thermoelemente bei ihren sehr eingehenden Bestimmungen der Abhängigkeit von Temperatur und Dampfdruck am trocknen Kohlensäureschnee, sowie am Ätherbad und Alkoholbad. Sie fanden für diese drei Bäder eine bis auf 0,02° gleiche Temperatur und einen gleichen Temperaturkoeffizienten des Dampfdruckes. Der Wert des letzteren beträgt nach ihren Messungen bei 760 mm Druck für 1° Temperaturunterschied 5,7 bis 5,8 cm Quecksilber. Aus diesen Versuchen entnahm J. Zeleny nun den für 735 mm Druck am Ätherbad gefundenen Temperaturwert — 78,77° und legte ihn der Eichung der Thermoelemente zu Grunde, die er in Gemeinschaft mit R. H. Smith benutzte, um in etwas anderer Anordnung für trockenen Kohlensäureschnee noch einmal die Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu messen. Die nach den ersten Messungen von J. und A. Zeleny gefundenen Werte sind wohl richtiger als die von J. Zeleny und R. H. Smith angegebenen, die sich erst auf einem Umweg bei der Eichung auf den als richtig vorausgesetzten Wert von Holborn für das Alkoholbad beziehen; denn auch ich fand, wie die Ersteren, für die verschiedenen Kältemischungen eine prinzipiell gleiche Eigentemperatur. Die beobachteten Unterschiede bewegten sich bei Bädern der gewöhnlich gebrauchten Dimension stets innerhalb 0,1°. Während man aber nach den Ergebnissen von Zeleny und Smith den reinen Kohlensäureschnee um einen Betrag von der angegebenen Größe wärmer annehmen muß, fand ich, daß die beobachteten Temperaturdifferenzen ohne Ausnahme den entgegengesetzten Sinn zeigten. Das beruht, wie wir weiter unten sehen werden, auf dem Einfluß des hydrostatischen Druckes bei flüssigen Bädern. Es kommt hinzu, daß die von J. und A. Zeleny aufgestellte Tabelle für die Dampfdrucke von Kohlensäure aus einer weit größeren Anzahl von Messungen gewonnen

ist. Ich werde mich daher im Verlauf meiner Arbeit auf diese beifolgende (Teil-)Tabelle stützen, da ich sie im Vergleich mit der im Landolt-Börnstein wiedergegebenen Tabelle von J. Zeleny und R. H. Smith für die richtigere halten muß.

Tabelle 2.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
—90,5°	280 mm	—81,40°	600 mm
—89,7	300	—80,90	620
—89,0	320	—80,50	640
—88,3	340	—80,10	660
—87,7	360	—79,76	680
—87,0	380	—79,40	700
—86,4	400	—79,04	720
—85,8	420	—78,86	730
—85,20	440	—78,68	740
—84,60	460	—78,51	750
—84,10	480	—78,34	760
—83,60	500	—78,17	770
—83,10	520	—78,00	780
—82,60	540	—77,66	800
—82,20	560	—77,33	820
—81,80	580	—77,00	840

Neben diesen bisher besprochenen Angaben liegen noch eine ganze Reihe anderer vor, die größtenteils einen tieferen Wert für die Temperatur der Kältemischungen enthalten. B. Roozeboom gibt dafür in seinem Buch: Die heterogenen Gleichgewichte (Band II, 1 S. 340—342) auch eine Erklärung vom Standpunkt der Phasenlehre, auf die ich erst weiter unten eingehen werde.

Es sollte daher noch einmal untersucht werden, ob ein Unterschied zwischen der Temperatur des trocknen Kohlensäureschnees und der seiner Kältemischungen, besonders mit Äther, besteht oder nicht, und ob das Resultat den Forderungen der Phasenlehre genügt.

B. Die Methoden der Temperaturmessung.

Zur Lösung der Aufgabe war möglichst eine Verfeinerung der Meßmethoden anzustreben. Es kamen für die Messung der tiefen Temperaturen in Betracht: Gasthermometer, Flüssigkeitsthermometer (Pentan, Toluol), Thermoelemente oder Widerstandsthermometer. Da die Handhabung des Gasthermometers, wenn es auf sehr genaue Werte ankommt, recht schwierig ist, namentlich aber, weil dabei stets mit größeren Quantitäten des Kältemittels gearbeitet werden muß, (für deren Temperatur, falls nicht intensivste mechanische Durchmischung erfolgt, das Gasthermometer dann einen Mittelwert gibt), schied dies Verfahren für die beabsichtigte Untersuchung aus; ebenso konnte das Flüssigkeitsthermometer nicht verwendet werden, da die in der Korrektur für den herausragenden Faden liegende Unsicherheit die gewünschte Genauigkeitsgrenze der Temperaturbestimmung überschreitet.

Von den bisher bekannten Methoden waren also für diese Untersuchung nur die beiden elektrischen Meßverfahren brauchbar, deren Empfindlichkeit mit einem guten Galvanometer ohne Zweifel weit genug getrieben werden kann.

Zu ihrer Ergänzung habe ich nun auf Veranlassung von Herrn Professor Thiel noch ein prinzipiell neues Verfahren angewandt, bei dem die Temperatur durch die zu ihr gehörigen bekannten Dampfdrucke einer bestimmten Substanz gemessen wird; es zeichnet sich durch die Empfindlichkeit und Bequemlichkeit der Meßmethode, die Schnelligkeit der Einstellung und die sehr geringen Kosten der Apparatur vor den elektrischen Methoden vorteilhaft aus. Ehe ich die Ausarbeitung dieses Verfahrens be-

schreibe, muß ich noch meine Vorarbeiten mit den elektrischen Methoden besprechen, die bei den Thermoelementen ein immerhin wohl allgemein beachtenswertes Nebenresultat ergeben haben.

1. Die elektrischen Methoden.

Für die elektrischen Messungen benutzte ich ein neues störungsfreies Deprez-d'Arsonval-Galvanometer der Firma Siemens und Halske, das mit Gummi- und Filzunterlage auf einer Steinkonsole aufgestellt und durch einen Pappkasten mit Guckloch vor den Luftströmungen wirksam geschützt war, die sich bei dem Verkehr in dem Arbeitszimmer nicht vermeiden ließen. Empfindliche Störungen traten dagegen fast stets nach sehr regnerischen Tagen auf, so daß wiederholt die elektrischen Messungen auf mehr als eine Woche ausgesetzt werden mußten, auch bei dauernd geschlossenen Fenstern. Es ist dies zweifellos auf galvanische Ströme zurückzuführen, die infolge von Feuchtigkeit an Klemmschrauben und Lötstellen — letztere waren schon, um diese Einwirkung möglichst herabzusetzen, alle mit Kolophonium statt mit Lötwasser gelötet — auftraten und sich bei der hohen Empfindlichkeit des Instrumentes sehr geltend machten. Störungen durch Thermoströme in der Leitung traten dagegen nicht merklich auf.

Der Widerstand des beweglichen Systems in dem Instrument, zu rund 300 Ohm angegeben, betrug 291 Ohm. Dazu konnte noch im Instrument selbst ein Vorschaltwiderstand eingeschaltet werden, so daß das Ganze etwa 10000 Ohm Widerstand haben sollte; gemessen wurden 9993 Ohm.

Die Skala war in einem Abstand von 3 m von dem Galvanometer-Spiegel angebracht, und das Fernrohr stand 60 cm von ihm entfernt. Wenn wir unter der Empfindlichkeit des Galvanometers die Stromstärke in Ampère gemessen verstehen, die bei der betreffenden Aufstellung einen Ausschlag von 1 mm auf der Skala veranlaßt, so ergab sich für die Empfindlichkeit $\mathfrak{E}$ meines Instrumentes

$$\mathfrak{E} = 2{,}425 \cdot 10^{-10}$$

als Mittelwert aus sechs Messungen. Bei drei derselben diente

ein Cd—Hg = Normalelement als Stromquelle; es gab die Einzelwerte:

$$\mathfrak{E}_1 = 2{,}4247 \cdot 10^{-10}$$
$$\mathfrak{E}_2 = 2{,}4227 \cdot 10^{-10}$$
$$\mathfrak{E}_3 = 2{,}4223 \cdot 10^{-10}$$

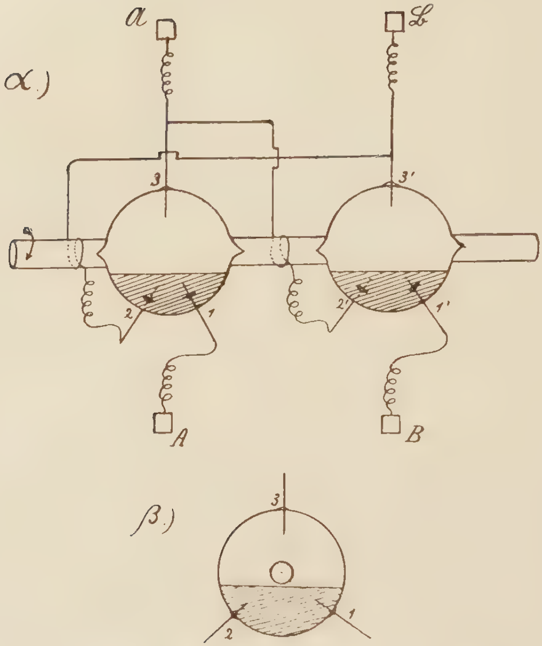
Bei den drei anderen Messungen wurde ein Akkumulator benutzt, dessen Spannung an einem Weston-Präzisionsvoltmeter gemessen war; ich fand die Einzelwerte:

$$\mathfrak{E}_4 = 2{,}4251 \cdot 10^{-10}$$
$$\mathfrak{E}_5 = 2{,}4276 \cdot 10^{-10}$$
$$\mathfrak{E}_6 = 2{,}4285 \cdot 10^{-10}.$$

Da der Nullpunkt des Instrumentes nicht konstant war, sondern namentlich unregelmäßigen täglichen Schwankungen unterworfen war, ging es nicht an, die Ausschlagsgröße α einer jeden einzelnen Ablesung in Rechnung zu ziehen. Es wurde vielmehr, um vom Nullpunkt ganz unabhängig zu sein, in üblicher Weise nach jeder Ablesung der Strom gewendet, so daß derselbe Ausschlag nach beiden Seiten erfolgte. Die halbe Differenz dieser beiden Ausschläge in mm der Skaleneinteilung gerechnet, wurde als Ausschlagswert α bezeichnet.

Es mußte nun noch besonderer Wert auf eine gute Konstruktion des Stromwenders und des Unterbrechers gelegt werden, damit dadurch nicht fortwährend galvanische Störungen entstanden. Der Unterbrecher wurde in der Weise hergestellt, daß ein stärkeres Glasrohr in der Mitte zur Kugel aufgeblasen wurde und in diese nebeneinander parallel zur Rohrachse zwei kleine Platindrähte eingeschmolzen wurden. Die Kugel wurde sehr sorgfältig gereinigt und getrocknet, mit reinstem Quecksilber gefüllt, evakuiert und zugeschmolzen. Da dieser Unterbrecher sehr gut arbeitete, während ein offener Sechsnapfstromwender der üblichen Art selbst bei reinstem Material noch sehr erhebliche Störungen verursachte, konstruierte ich in Anlehnung an die Form des eben besprochenen Unterbrechers einen zuverlässigen Stromwender. In der hier

Figur 1.



gezeichneten Stellung[1]) war A über 1 und 2 mit B und B über 1′ und 2′ mit A verbunden. Wenn man den Strom wenden wollte, konnte man den Apparat um einen Winkel von 120° um seine Achse drehen, jedoch nur so, daß 1 und 1′ immer noch unter Quecksilber tauchten, aber 2 und 2′ nun oben waren, und dafür 3 und 3′ mit 1 und 1′ in Kontakt standen. Der Strom ging dann von A über 1 und 3 nach A und von B über 1′ und 3′ nach B. Beide Hilfsapparate wurden, in Watte gepackt, in einen Kasten eingebaut und zu bequemer Anwendung neben dem Ablesefernrohr an die Wand gehängt.

1) Fig. 1 zeigt α) den Stromwender von vorn und β) (ohne die Verbindungsdrähte) von der Seite.

a) Thermoelemente.

Die Thermoelemente wurden anfangs aus Konstantan und Eisen hergestellt, da diese Kombination eine besonders große thermo-elektromotorische Kraft besitzt. Mit diesem Element haben Holborn und Wien[1]) gemessen und geben dafür eine quadratische Gleichung zwischen der Temperatur (ϑ) und der Thermokraft x (in Mikrovolt gemessen) an, mit der sie eine Genauigkeit von 0,1° erreichen zu können glauben:

$$\vartheta^0 = -[0{,}0178\,x + 0{,}0000008784\,x^2].$$

Nicht ohne Grund ziehen Ladenburg und Krügel[2]) es überhaupt in Zweifel, ob man über ein größeres Intervall mit genügender Annäherung Temperatur und Thermokraft durch eine quadratische Beziehung verknüpfen darf, denn in dem von Holborn und Wien aufgestellten Ausdruck erreicht das quadratische Glied für $\vartheta = -78^0$ fast $^1/_5$ und für $\vartheta = -189^0$ sogar $^2/_5$ des Betrages, den das lineare Glied zu dem gesuchten Wert beisteuert.

Es empfahl sich daher, einmal eine genaue Kurve aufzunehmen für die Abhängigkeit zwischen Temperatur und Thermokraft. Daß ich dabei aber sehr bald von dem Eisen-Konstantan-Element abging und die Kombination Kupfer-Konstantan wählte, obwohl diese eine etwa um $^1/_5$ geringere Thermokraft besitzt, hatte zwei Gründe. Einmal ist das Eisen, selbst wenn man es mit schützenden Überzügen versieht, im Laboratorium doch viel leichter Veränderungen chemischer Art unterworfen als das Kupfer, so daß bereits nach einigen Wochen eine merkliche Änderung der Thermokraft eintreten kann, und unter Umständen die ganze Eichung nochmals wiederholt werden muß. Zweitens hat das Resultat längst nicht so allgemeine Bedeutung, da reiner Eisendraht nicht so zuverlässig zu erhalten ist, wie reiner Kupferdraht, so daß die Eichkurve für jedes neue Element aus Eisen

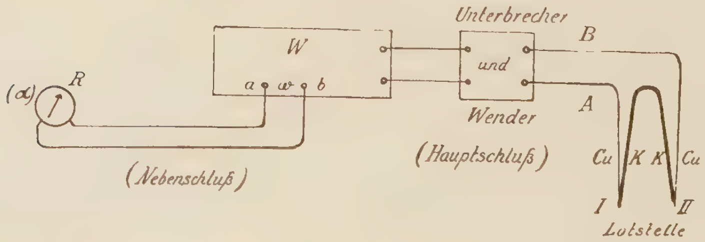
1) Ann. d. Phys. [NF] 59, 222 (1896).
2) Ber. d. D. chem. Ges. 32, 1818 (1899).

und Konstantan[1]) neu aufzustellen wäre. Das Material zu meinen Thermoelementen ist von Vogel in Adlershof bei Berlin bezogen: 0,6 mm dicker mit Seide (grau) doppelt umsponnener Draht aus Kupfer und desgleichen aus Konstantan.

Da die höchste Temperatur, die ich mit den Thermoelementen messen wollte, die des siedenden Wassers war, konnte ich die Lötstellen mit dem gewöhnlichen leicht schmelzenden Lot herstellen. Um bei Temperaturmessungen in Kryohydraten sicher zu sein, daß das Kupfer und das Konstantan mit der konzentrierten Salzlösung kein galvanisches Element bildeten, mußte ich die Thermoelemente vor der Flüssigkeit schützen. Ich schloß jedes Element in ein 25 cm langes und 6 mm weites, sehr dünnwandiges Glasrohr ein. Zum besseren Wärmeaustausch zwischen dem Bad und den Lötstellen wurden die der Lötstelle benachbarten 10 cm Draht zu einer engen Spirale aufgewickelt, die grade den Durchmesser des Glasröhrchens ausfüllte, und dieses dann zur Hälfte mit Paraffin ausgegossen. Mit den so eingeschlossenen Thermoelementen konnte auch der Gefrierpunkt des Quecksilbers gemessen werden, was sonst infolge der metallischen Leitfähigkeit natürlich nicht möglich war.

Die bei nachstehend verzeichneten Messungen angewandte Schaltung war nun folgende:

Figur 2.



1) W. P. White, Phys. Ztschr. 8, 325 (1907).

Ich bezeichne dabei

mit $R = 9993$ Ohm den Widerstand des Galvanometers,

„ $W = 10000$ Ohm den Gesamtwiderstand des Rheostaten,

„ $w = 2000$ Ohm den Teil von W, von dem der Nebenschluß abgeschaltet ist,

„ $\varepsilon = 3{,}5$ Ohm den Widerstand in Leitung, Stromwender u. Elementen,

„ $\mathfrak{E} = 2{,}425 \cdot 10^{-10}$ die Empfindlichkeit des Galvanometers,

„ α die am Galvanometer abgelesene halbe Ausschlagsdifferenz,

„ ϑ die Differenz zwischen den Temperaturen beider Lötstellen.

Dann ist[1]) die mittlere thermoelektromotorische Kraft für je 1° Temperaturunterschied $V_{1^0} = \frac{\mathfrak{W} \cdot (R + w) \cdot \mathfrak{E} \cdot \alpha}{\vartheta \cdot w}$, wenn ich mit $\mathfrak{W} = W - w + \frac{w \cdot R}{R + w} + \varepsilon$ den Widerstand des ganzen verzweigten Netzes bezeichne.

Indem ich abwechselnd Lötstelle I und II in reines schmelzendes Eis tauchte und jedesmal die andere Lötstelle auf den in der Tabelle angegebenen Temperatur-Fixpunkt brachte, erhielt ich die auf folgender Seite angegebenen Resultate.

---

1) Ableitung: Der Strom wird gemessen im Nebenschlußkreis mit dem Widerstand R; zwischen den Abzweigpunkten a und b liegt der Widerstand w. Der Strom teilt sich daselbst also im Verhältnis $\mathfrak{J}_w : \mathfrak{J}_R = R : w$, es ist daher $\frac{\mathfrak{J}_R + \mathfrak{J}_w}{\mathfrak{J}_R} = \frac{R + w}{w}$. Der Strom $\mathfrak{J}_R$ wird im Galvanometer gemessen: $\mathfrak{J}_R = \mathfrak{E} \cdot \alpha$. Der Gesamtstrom $\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_R + \mathfrak{J}_w$ ist mithin $\mathfrak{J} = \frac{R + w}{w} \cdot \mathfrak{E} \cdot \alpha$. Wir suchen nun die Spannung $\vartheta \cdot V_{1^0}$, die an den Thermoelementen bei A und B herrscht.

Nach dem Ohmschen Gesetz ist dieselbe gleich der Stromstärke $\mathfrak{J}$ mal dem Gesamtwiderstand $\mathfrak{W}$ des Stromnetzes von A bis B. Dieser Widerstand setzt sich folgendermaßen zusammen: 1. Widerstand zwischen den Abzweigpunkten a und b im Betrag $\frac{w \cdot R}{R + w}$, 2. Widerstand des Hauptkreises ohne das Stück von a bis b im Betrage $W - w$ und 3. gehört dazu der Widerstand der Verbindungsdrähte und des Stromwenders im Betrag ε. Mithin ist $\mathfrak{W} = \frac{w \cdot R}{R + w} + W - w + \varepsilon$ und die Thermokraft für 1° Temperaturunterschied ist $V_{1^0} = \frac{\mathfrak{W} \cdot (R + w) \cdot \mathfrak{E} \cdot \alpha}{\vartheta \cdot w}$.

Tabelle 3.

Fixpunkt	Barom.	Temper. ϑ	Prüfung des Wertes ϑ	α I	α II	α Mittel	EMK V_{1^0} in Volt	V_{1^0} gilt bei d. Temper.
Siedepunkt des Wassers	745,6 746,4 746,0	99,47°		297,7 298,8 298,9	298,3 298,1 298,3	298,4	42,21 · 10−6	+49,73°
" " Alkohols	741	77,6°		228,1	229,0	228,55	41,44 · 10−6	+38,8°
" " Acetons	741	55,9°	durch Hg-Therm.	160,5	160,8	160,65	40,44 · 10−6	+27,95°
" " Äthers	738	34,35°		94,6	94,9	94,75	38,81 · 10−6	+17,18°
NaCl-Kryohydrat		−21,2°	durch Hg-Therm.	57,0 56,3 56,6	56,9 56,9 56,8	56,75	37,66 · 10−6	−10,6°
Gefrierpunkt d. Kohlenstofftetrachlorids		−23,77°	durch Hg-Therm.	63,1	63,3	63,2	37,41 · 10−6	−11,58°
" " Quecksilbers . . .		−38,8°		98,7	98,1	98,4	35,70 · 10−6	−19,4°
$CaCl_2$-Kryohydrat		−54,9°		135,2	134,5	134,85	34,56 · 10−6	−27,45°
Sublimationspunkt des CO_2-Schnees " im Ätherbad .	742,5 743,5 743,0	−78,64°	durch das Pt-Widerstandstherm.	192,1 192,1 192,3	192,0 192,5 192,2	192,2	34,39 · 10−6	−39,32°
Gefrierpunkt des Acetons		−96,21°		228,7	228,8	228,75	33,45 · 10−6	−48,1°

In dieser Tabelle ist mit α_I stets diejenige halbe Ausschlagsdifferenz gemeint, die erhalten wurde, wenn die Lötstelle I sich auf der höheren Temperatur befand, während α_{II} für die Ausschläge gilt, bei denen die Lötstelle II auf den wärmeren Fixpunkt gebracht war. Jeder dieser einzelnen α-Werte ist aus 3 bis 4 paarweise ausgeführten und gut übereinstimmenden Ablesungen gewonnen. Die Werte ϑ für die Fixpunktstemperatur wurden der 3. Auflage der Landolt-Börnstein'schen Tabellen entnommen, mit Ausnahme des Wertes für den Acetongefrierpunkt, der durch besondere später noch zu besprechende Messungen ermittelt wurde. Bei einigen ϑ-Werten erfolgte, wie in Tabelle 3 angegeben, noch eine besondere Prüfung.

Die Siedepunktsbestimmungen wurden im Beckmann'schen Siedeapparat ausgeführt. Der Alkohol war aus reinem hochprozentigen Alkohol durch Trocknung mit gebranntem Kalk und Destillation über Calciumgries gewonnen, war also absoluter Alkohol. Der Äther war über Natrium getrocknet. Das Aceton wurde mit gebranntem Kalk, das im folgenden angewandte Chloroform mit Calciumchlorid ausgeschüttelt und abdestilliert. Es wurde von allen Substanzen nur das mittlere Destillat verwendet. Das Chloroform, dessen Gefrierpunkt hernach benutzt wird, mußte außerdem noch einer Reinigung[1]) unterzogen werden, durch die ein etwaiger Alkohol-Gehalt beseitigt wurde. Der vorher unscharfe Gefrierpunkt trat nun deutlich hervor. Das Kryohydrat des Chlorcalciums wurde mit einem möglichst reinen Präparat von $CaCl_2 \cdot 6\,aq.$ hergestellt.

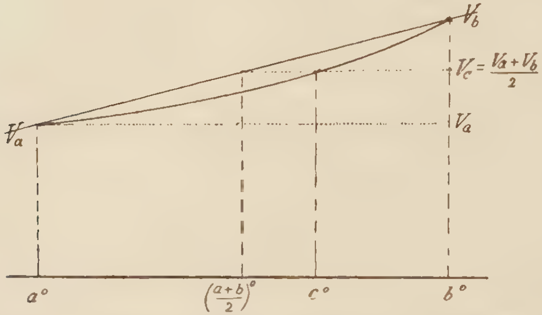
Stellt man die vorstehenden Resultate in der Weise graphisch zusammen, daß man die Temperaturwerte ϑ als Abszissen, die EMK-Werte V_{1° als Ordinaten benutzt, indem man den Durchschnittswert V_{1°, den man aus der Messung über ein Intervall von a^0 bis b^0 gefunden hat, als zu der mittleren Temperatur $\left(\frac{a+b}{2}\right)^0$ gehörig ansieht, so erhält man die als besondere Bei-

1) E. Merck, Prüfung der Reagenzien auf Reinheit.

lage der Arbeit angefügte Kurve, aus der für jede Temperatur zwischen -50^0 C und $+50^0$ C die thermoelektromotorische Kraft der Kupfer-Konstantan-Elemente zu ersehen ist.

In dieser Art der Eintragung liegt freilich eine gewisse

Figur 3.



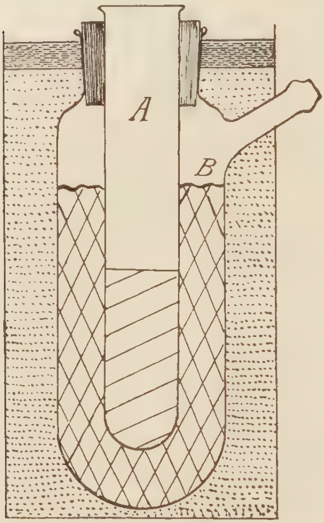
Ungenauigkeit. Wäre nicht nur bei a^0, sondern auch bei $(a + 1)^0$ ein Temperatur-Fixpunkt, so könnte ich mit sehr großer Annäherung V_a und ebenso zwischen b^0 und $(b + 1)^0$ V_b messen. Wenn ich aber über ein sehr großes Intervall von a^0 bis b^0 messe, würde ich z. B. einen Durchschnittswert $V_c = \frac{V_a + V_b}{2}$, erhalten, der zu einer dazwischen liegenden Temperatur c gehört, die höher als $\left(\frac{a + b}{2}\right)^0$ liegen würde, falls der Teil der Kurve zwischen a und b von dem in Figur 3 dargestellten nach unten konvexen Typus ist. Der Fehler wird jedoch umso kleiner, je kleiner ich das Intervall a^0 bis b^0 wähle. Andrerseits soll man dieses Temperaturintervall nicht zu klein wählen, da ein möglicher Fehler von $\pm 0{,}1^0$ in der Fixpunktsbestimmung bei kleinen Intervallen leichter zu fehlerhaften Resultaten für V_{10} führen kann. Da diese Ungenauigkeit jedoch nicht gänzlich zu umgehen war, wurden die V-Werte immer, wie es auch am übersichtlichsten ist, der mittleren Temperatur $\left(\frac{a + b}{2}\right)^0$ zugeschrieben.

Beim Betrachten der Kurve, die aus den 10 Resultaten der obigen Tabelle gewonnen ist, fällt es auf, daß drei Buckel (etwa bei — 40°, bei — 10° und bei + 30°) vorhanden sind, von denen ganz besonders hervorragend der mittelste ist. Die ihm zu Grunde liegenden Messungen wurden am kryohydratischen Punkt einer Kochsalzlösung ausgeführt. Da die gefundenen Werte hierbei so auffallend hoch waren, wiederholte ich diese Messungen mehrfach mit besonderer Sorgfalt an verschiedenen Lösungen aus reinstem Natriumchlorid; bei einer Kontrolle der zu — 21,2° angenommenen Fixpunkts-Temperatur mittels eines geeichten Quecksilberthermometers fand ich auch genau den genannten Wert. Da man in dem bei — 23,77° liegenden Gefrierpunkt von Kohlenstofftetrachlorid einen weiteren geeigneten, sehr benachbarten Fixpunkt hat, machte ich auch damit einige Messungen und fand ebenfalls einen sehr hohen V-Wert, der zu dem eben besprochenen Wert gut paßte. Auch der Gefrierpunkt des CCl_4 wurde mit dem Quecksilberthermometer kontrolliert und zu — 23,8° gefunden.

Es kann sich hier demnach nur um eine unerwartete Eigentümlichkeit des thermoelektrischen Verhaltens der untersuchten Metalle bei verschiedenen Temperaturen handeln. Ich wollte nun, wie ich nachher begründen werde, den bei — 78° und — 79° geltenden V-Wert benutzen. Jetzt erscheint es aber doch als ganz unzuverlässig, ihn durch die mutmaßliche Verlängerung der nur bis — 48° festgestellten Kurve zu ermitteln. Diese Erkenntnis machte es nötig, die V-Werte an noch weit tieferen Fixpunkten zu bestimmen. Nun sind größtenteils die Fixpunkte um so schwerer zugänglich und um so ungenauer bestimmt, je tiefer sie liegen. Der Gefrierpunkt des Acetons war der tiefste Fixpunkt, den ich mit Hülfe einer Kältemischung aus Kohlensäureschnee erreichen konnte. Seine Temperatur und die des gefrierenden Chloroforms wurde, wie hernach (s. Seite 27) noch besprochen werden wird, mit dem Widerstandsthermometer gemessen; erstere betrug — 96,21°, letztere — 63,74°. Den Gefrierpunkt des Acetons erreichte ich, indem ich in ein weites Reagenzglas A mit einem inneren Durch-

messer von 2,5 cm reinstes Aceton hineinbrachte und dies Glas mittels Gummiringes gegen nebenstehend gezeichnetes Glasgefäß B abschloß, in welches eine große Menge breiigen Ätherbades hineingefüllt war. An dem seitlichen Ansatz sog eine sehr kräftige Wasserstrahlluftpumpe, so daß durch den entstehenden Unterdruck das Gemisch bis auf etwa — 102° abgekühlt wurde. Zur besseren Wärmeisolation war das Glasgefäß B fest eingebaut in ein Blechgefäß, das mit Watte ausgefüllt war. Das eine Thermoelement wurde dann so in das Reagenzglas A eingeführt, daß es tief genug in das gefrierende Aceton tauchte, aber nicht zu nahe an die kälteren Wände des Glases kam. Das andre Thermoelement befand sich in schmelzendem Eis; folglich galt der aus diesen Messungen zu erzielende Wert der EMK bei der Temperatur — 48,1°, es ist der letzte V-Wert der Tabelle 3.

Figur 4.



Hätte ich nun in entsprechender Weise noch tiefer liegende Fixpunkte, etwa mit flüssiger Luft, benutzt, so wäre doch die Gefahr vorhanden gewesen, daß ich durch die Wahl eines zu großen Temperaturintervalles a° bis b° einen merklichen Fehler im Sinne der Auseinandersetzungen von Seite 18 begangen hätte, falls nämlich die Kurve nach tieferer Temperatur zu immer mehr vom linearen Verlauf abweichen sollte.

Es sollte darum folgender Weg eingeschlagen werden: Statt immer eine Lötstelle auf der Temperatur des schmelzenden Eises zu halten, sollte sie in gefrierendes Chloroform (— 63,74°) gebracht werden, während die andere in gefrierendes Aceton (— 96,21°) eingetaucht war. Der aus dieser Messung folgende Wert mußte grade der gesuchte sein, da — 79° in der Mitte

zwischen beiden Fixpunkten liegt. In dieser Weise gelang die Messung freilich nicht mit genügender Genauigkeit. Denn jeder einzelne dieser tiefen Fixpunkte ist nur mühsam längere Zeit konstant zu halten, so daß es nicht möglich ist, zugleich auch die Ablesungen selbst zu machen. Das Bad, die Rührung in der gefrierenden Flüssigkeit und die Lage der Thermoelemente verlangten nämlich eine sorgfältige Wartung. Ist dagegen das eine Thermoelement erst einmal in zweckmäßiger Weise in schmelzendes Eis gebracht, so bedarf es dank der vorzüglichen Konstanz dieses Fixpunktes so gut wie gar keiner Wartung mehr. Es gelang dafür aber nach einigen Versuchen durch Rührung in dem Ätherbade mit einem konstanten Strom reinen Kohlensäuregases einen nahezu ebenso genauen und bequemen Fixpunkt wie den Eispunkt zu erhalten, so daß aus den wiederholten Messungen zwischen Ätherbad und gefrierendem Chloroform bezugsweise gefrierendem Aceton zwei V-Werte resultierten, in deren Mitte der hauptsächlich gesuchte Wert liegen muß.

Fügt man die Resultate dieser Messung[1]) direkt an die bisherigen an, so findet man, daß sie sich gut an die Kurve anreihen lassen. Bei der Temperatur —78,5° ist, wie aus der Zeichnung folgt, die thermoelektromotorische Kraft der Elemente Kupfer-

Tabelle 4.

1. Fixpunkt	Temper. des Fixpunkts	Ermittelt durch	Temper. des Ätherbades (2. Fixpunkt)	Temp. Differ.	α I	α II	α Mittel	EMK V_{1° in Volt	V_{1° gilt bei d. Temper.
Gefrierpunkt des Chloroforms	— 63,74°	Pt-Widerstandstherm.	— 78,71° [2])	14,97°	32,9	32,9	32,9	$30{,}92 \cdot 10^{-6}$	— 71,2°
Gefrierpunt des Acetons . .	— 96,21°		— 78,78° [2])	17,43°	36,7	36,45	36,6	$29{,}54 \cdot 10^{-6}$	— 87,5°

1) Siehe nebenstehende Tabelle 4.

2) Unter verschiedenem Barometerdruck.

Konstantan gleich 30,20 . 10^{-6} Volt. Der Grund, weshalb gerade dieser Wert so genau gesucht wurde, liegt nun in der folgendermaßen beabsichtigten Anordnung der Messungen. Für die Untersuchung der Temperaturverhältnisse in verschiedenen Kohlensäure-Kältemischungen sollte eine Lötstelle sich stets in trocknem Kohlensäureschnee, dessen Temperatur nach Zelenys Tabelle als bekannt angenommen wurde, befinden, während die andre in die verschiedenen Kältebäder getaucht werden sollte. Mit dem eben gefundenen Wert V_{1^0} bei -79^0 konnten dann ziemlich genau die Bruchteile von Graden für die Temperaturdifferenz angegeben werden. Entsprechend den außerordentlich geringen Thermoströmen, die bei dieser Schaltung nur auftreten können, muß dabei die Anordnung viel empfindlicher gemacht werden, was sehr einfach dadurch geschehen konnte, daß das Galvanometer direkt in den Hauptstromkreis an die Stelle des Rheostaten geschaltet wurde. Macht man den Widerstand des Galvanometers, um recht große Ausschläge zu erhalten, so klein wie es die dabei zunehmende Dämpfung der Spule zuläßt, nämlich $R = 5000$ Ohm, so ist der Ausschlag α, der einer Temperaturdifferenz ϑ von $0{,}1^0$ entspricht:

$$\alpha = \frac{V_{1^0} \,.\, \vartheta}{R \,.\, \mathfrak{E}} = \frac{30{,}20 \,.\, 10^{-6} \,.\, 0{,}1}{5000 \,.\, 2{,}425 \,.\, 10^{-10}} = 2{,}49 \text{ mm.}$$

Damit ist aber schon die Grenze der Empfindlichkeit erreicht, wenigstens solange nicht Serien von Thermoelementen angewandt werden.

b) Widerstandsthermometer.

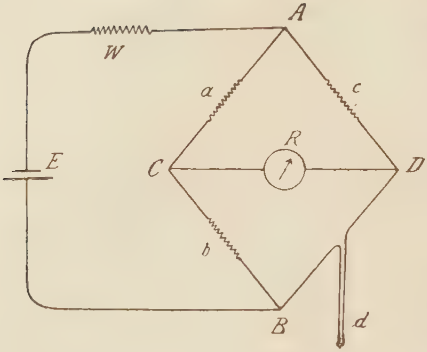
Wir wollen nun erst in gleicher Weise die Arbeiten mit dem Widerstandsthermometer betrachten. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Metalle von der Temperatur läßt sich sehr gut durch eine quadratische Beziehung zwischen beiden

Bestimmungsstücken ausdrücken. Darin liegt ein sehr großer Vorteil der Temperaturmessung durch Widerstandsänderung vor der durch Messung der thermoelektromotorischen Kraft. Ich benutzte eines der bekannten durch W. C. Heraeus in Hanau hergestellten Widerstandsthermometer.

In dem unteren Ende einer dünnen, 30 cm langen Quarzglasröhre befindet sich eine feine etwa 3 cm lange Spirale von Platindraht, dessen Widerstandsänderung gemessen wird. Die Enden der Spirale sind mit den Klemmschrauben am Kopf des Instrumentes verbunden durch Golddrähte, die so dick sein müssen, daß die Änderung ihres Widerstandes bei den verschiedenen Temperaturen nicht mit in Betracht kommt. Die sehr große Zerbrechlichkeit der Quarzglasröhre bei Benutzung in steifen Bädern, die noch einer lebhaften Rührung zur Erzielung konstanter Temperaturen bedurften, machte es erforderlich, die Quarzröhre in derselben Weise wie die Thermoelemente in eine dünnwandige Glasröhre mit Paraffin einzuschmelzen. Hierdurch trat nun wieder ein Übelstand, der beiden elektrischen Meßmethoden anhaftet, deutlicher hervor: die gut leitenden metallischen Verbindungen der Lötstellen bezw. der Widerstandsspirale mit der auf Zimmertemperatur befindlichen Galvanometerleitung führen der Meßstelle einen dauernden Wärmestrom zu, der je nach den Umständen ihre Temperatur um 1 bis 2 Zehntelgrade erhöhte. Man muß daher sehr darauf achten, daß die Eintauchtiefe groß genug und die Rührung im Bade lebhaft genug ist. Bei den Messungen mit dem Widerstandsthermometer trat in dieser Beziehung schon eine Besserung dadurch ein, daß ich unten in die Glasröhre ein Kupferrohr von der Länge der durchschnittlichen Eintauchtiefe (etwa 7 cm) einfügte, das den Zwischenraum zwischen Glas und Quarz fast ganz ausfüllte, und darüber das Glas wieder mit Paraffin ausgoß.

Das Widerstandsthermometer wurde nun in umstehender Weise in den Zweig d einer Wheatstone'schen Brücke geschaltet.

Figur 5.



Es sei E die elektromotorische Kraft eines Akkumulators, W der Widerstand im Stromquellenzweig, a, b, c, d die Brückenwiderstände. R der Widerstand im Galvanometerzweig.

Nach W. Feussner[1]) ist dann die größte Empfindlichkeit in der Schaltung erreicht, wenn folgende drei Beziehungen bestehen:

$$a = \sqrt{R \cdot W}$$

$$b = \sqrt{W \cdot d \frac{d + R}{d + W}}$$

$$c = \sqrt{R \cdot d \frac{d + W}{d + R}}$$

wo für d der durchschnittlich zu erwartende Widerstand in dem vierten Brückenzweige, dem Meßzweig, zu setzen ist. Der Strom in dem Galvanometerzweig hat dann die Stärke i gleich:

$$\frac{(cb - ad) \cdot E}{a[d(c+b+R+W) + (c+W)(b+R)] + d(c+R)(b+W) + cR(b+W) + bW(c+R)}$$

Die auf Grund dieser Formel für bestimmte Widerstände vorausberechneten Ausschläge im Galvanometer traten auch mit nur 0,7 % Abweichung ein, was unter der Voraussetzung, daß E mit dem Weston-Präzisionsvoltmeter richtig bestimmt war, als Kontrolle anzusehen ist für die Richtigkeit der benutzten Widerstände und für die richtige Bestimmung der Empfindlichkeit des Galvanometers.

Um einen möglichst großen Ausschlag für nur geringe Änderungen des Widerstandes in der Spirale zu erhalten, mußte ich nun einen möglichst starken Strom anwenden, W also recht

1) Ann. d. Physik, [IV], 9, 1326 (1902).

klein machen, und einen sehr großen Teil des Stromes durch das Galvanometer fließen lassen, wozu R möglichst klein zu wählen ist. Letztere Größe durfte bei dem benutzten Instrument kaum unter 5000 Ohm sinken, da dann schon die Dämpfung so groß ist, daß eine jede Ablesung 1 min lang dauerte. Bei weiterer Verkleinerung von R trat bald ein lästiges Kriechen der Spule ein. Die untere Grenze von W ist erreicht, wenn bei längeren Versuchen die Platinspirale sich durch den Strom erwärmt. Dies war unter Verwendung eines Akkumulators als Stromquelle bei W = 2000 Ohm in geringem Maße schon bemerkbar. Ich wählte daher auch W zu 5000 Ohm, und da bei der Temperatur der Kohlensäureschnee = Kältemischungen der Widerstand des Thermometers etwa d = 17 Ohm beträgt, erhielt ich für die Brückenwiderstände aus obigen Formeln folgende etwas abgerundeten Werte:

$$a = 3200 \text{ Ohm}, \quad b = 300 \text{ Ohm} \text{ und } c = 185 \text{ Ohm}.$$

Ich versuchte nun, mir ein für alle Mal diese Brückenschaltung zusammenzustellen durch selbstgewickelte bifilare Spulen, denen ich für den Zweig d noch Vergleichswiderstände von 17,0 Ohm, 0,2 Ohm und 0,1 Ohm beifügte, mußte aber trotz vieler darauf verwendeter Arbeit die Erfahrung machen, daß mit einer Brücke aus fertigen Widerstandskästen weit störungsfreier und daher zuverlässiger zu arbeiten war.

Die Untersuchungen wurden nun so ausgeführt, daß vor und nach den Messungen mit dem Widerstandsthermometer in den Zweig d der Brücke diejenigen beiden Vergleichswiderstände eines genau geprüften Widerstandskastens gebracht wurden, die von oben und von unten her dem Thermometerwiderstand d möglichst nahe kamen. Aus den hierfür und für d gewonnenen Ausschlägen α ließ sich der genaue Thermometerwiderstand berechnen. Für 1° Temperaturunterschied, dem bei — 78° an diesem Thermometer eine Widerstandsänderung von 0,100 Ohm entsprach, betrug bei meiner eben beschriebenen Anordnung die halbe Ausschlagsdifferenz α 26,9 bis 27,0 mm = Teilstriche.

Für die Prüfung des Thermometerwiderstandes bei 0°, der zu 25 Ohm angegeben war, änderte ich den Widerstand c um in

c = 266 Ohm; der auf 1° Temperaturänderung entfallende Wert von α betrug dann nur 26,0 mm. Die Eichung des Widerstandes am Eispunkt gab folgende Werte:

Tabelle 5.

Widerstand im Zweige d:	α
25,0 Ohm	42,4
24,9 "	16,5
24,9 "	16,5
24,9 "	16,5
25,0 "	42,5
Thermom. in Eis aus destill. Wasser . . .	32,9
" " " " " " . . .	32,9
25,0 Ohm	42,3
Thermom. in Eis aus destill. Wasser . . .	32,8
" " " " Leitungswasser . .	32,6
" " " " " . .	32,7
" " " " destill. Wasser . . .	33,0
25,0 Ohm	42,2

Daraus wurde als Mittelwert bei der Temperaturmessung am Eispunkt $\alpha = 32,8$ gefunden, das ist 16,3 Skalenteile mehr als für den Widerstand 24,9 Ohm gefunden waren. Auf 0° gebracht, hat demnach das Widerstandsthermometer einen Widerstand von $24,900 + 0,1 \cdot \frac{16,3}{26,0} = 24,963$ Ohm statt 25,00 Ohm. Die Abweichung beträgt 0,037 Ohm oder 0,15 % des Gesamtwertes; allen zu messenden Widerständen sind also 0,15 % ihres Wertes hinzuzufügen und erst zu dem so gefundenen Widerstand ist durch Interpolation aus einer Tabelle die richtige Temperatur zu berechnen. Es ist dem Thermometer nämlich eine Tabelle beigegeben, aus der man ersieht, daß, wenn das Thermometer

bei 0° C den Widerstand 25,00 Ohm hat, dasselbe
" — 60° C " " 19,05 Ohm besitzt,
" — 70° C " " 18,05 Ohm "

bei — 80° C den Widerstand 17,05 Ohm besitzt,
„ — 100° C „ „ 15,03 Ohm „ .

Nunmehr konnte in derselben Weise wie beim Eispunkt auch bei anderen Fixpunkten der Widerstand des Thermometers bestimmt und damit die zugehörige Temperatur gemessen werden. Es wurde so der Gefrierpunkt des Chloroforms bei — 63,74° und der des Acetons bei — 96,21° gefunden.

Da, wie vorhin schon erwähnt wurde, auf 1° Temperaturänderung bei dieser möglichst empfindlichen Schaltung nur ein Ausschlag von 27 mm erfolgte, war diese Methode der thermoelektrischen an Empfindlichkeit nur wenig überlegen. Unbequem war bei beiden Methoden auch, daß jede einzelne Ablesung etwa 1 min lang dauerte, zufällige kleine Temperaturschwankungen also von dem charakteristischen Temperaturverhalten schwerer zu unterscheiden waren.

Diese Nachteile fallen nun bei folgender, zugleich durch ihre Einfachheit besonders ausgezeichneten Methode fort, deren Grundlagen ich jetzt besprechen will.

2. Die Dampfdruckmethode.

a) Versuchsanordnung.

Nach dem allgemeinen Ausdruck der Phasenregel:

$$\text{Phasen} + \text{Freiheiten} = \text{Komponenten} + 2$$

ist in einem System mit der einen Komponente Kohlendioxyd, solange nur zwei Phasen, fest und gasförmig, zugegen sind, nur eine Freiheit vorhanden. Ist erst eine Größe willkürlich gewählt, z. B. der Druck, so ist die Temperatur des Systems bestimmt. Die Messungen von Zeleny, die in der Einleitung angeführt sind, geben nun in sehr genauer Weise zu den verschiedensten Drucken die zugehörige Temperatur an. Bei — 78° entspricht nach diesen Untersuchungen eine Änderung des Druckes um 5,7 mm grade einer Temperaturänderung von 0,1° C. Dieselbe Wirkung würde es aber auch haben, wenn nicht der Gesamtbarometerdruck um 5,7 mm geändert würde, sondern wenn der Partialdruck des Kohlendioxyds allein

um soviel herabgesetzt wird dadurch, daß ein entsprechendes Quantum Luft zugeführt würde; denn es kommt eben nur der auf das Kohlendioxyd entfallende Druck in Betracht.

Die neue Methode zur Messung besonders der kleinen Temperaturdifferenzen ist nun prinzipiell sehr einfach. Es wird eine gewisse Menge fester Kohlensäure,[1]) unter einer reinen Kohlensäureatmosphäre stehend, durch ein offenes Manometer nach außen hin abgesperrt und auf $-78{,}34^0$ abgekühlt. Dann muß der Druck im Innern genau 760 mm betragen; wenn also z. B. der äußere Luftdruck gleich 745 mm ist, so muß das offene Manometer einen inneren Überdruck Δ von 15 mm zeigen. Bringen wir das abgeschlossene Quantum fester Kohlensäure durch Einpacken in ein großes Kohlensäureschnee-Bad, das auch unter dem Druck[2]) von 745 mm steht, auf die Temperatur des letzteren, so muß der Innendruck gleich dem Außendruck sein, und das Manometer zeigt keine Druckdifferenz an. Denn e i n e Freiheit ist nur vorhanden; wenden wir sie dazu an, dem System eine bestimmte Temperatur zu geben, so ist damit von selbst der Druck festgelegt. Dieser ist nun sehr leicht zu messen, und da einmal seine Abhängigkeit von der Temperatur schon genau bestimmt ist — wegen ihrer großen Bedeutung für diese Meßmethode habe ich diese Bestimmung in dem wichtigsten Intervall von $-77{,}8^0$ bis $-79{,}8^0$, wie weiter unten ausgeführt werden wird, noch selbst wiederholt — kann durch die Dampfdruckmessung die sonst sehr viel schwierigere Temperaturmessung ausgeführt werden. Es ist hierbei nur nötig, daß das die feste Kohlensäure enthaltende Gefäß auf die zu messende Temperatur gebracht ist; die Leitung zum Manometer kann, wenn sie nur ganz reine Kohlensäure ent-

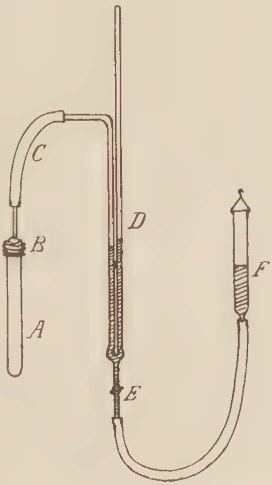
1) Im Folgenden ist unter Kohlensäure überall das Anhydrid, Kohlendioxyd, zu verstehen. Da der Ausdruck Kohlensäureschnee durchaus gang und gäbe, dagegen Kohlendioxydschnee kaum gebräuchlich ist, schien es im Interesse einheitlicher Bezeichnung zulässig, überall von Kohlensäure (fest, flüssig oder gasförmig) zu sprechen, obwohl die strenge chemische Nomenklatur eigentlich Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid verlangt.

2) Aber unter seinem eignen reinen Dampf.

hält, beliebig lang sein und Zimmertemperatur haben. Denn das zu messende Druckgleichgewicht ist ein dynamisches, das sich selbsttätig nach jeder Störung wiederherstellt. Wäre der Druck hinter dem Manometer nämlich zu groß, so würde sich notwendig, wenn die Temperatur konstant bleibt, ein Teil des abgeschlossenen Kohlensäuregases unten im Gefäß noch verdichten müssen, und im umgekehrten Falle dort noch neue gasförmige Kohlensäure entstehen, bis der konstante zu dieser Temperatur gehörige Gleichgewichtsdruck wieder hergestellt ist.

Es wurde nun zuerst versucht, ob man diese Messungen auf folgende Weise mit Kohlensäureschnee ausführen könnte. Ein starkwandiges Glasrohr A von 12 mm innerem Durchmesser und von der Form eines Reagenzglases wurde oben mit einer Verschraubungsvorrichtung B versehen, die es gestattete, einen kleinen, leicht abnehmbaren Gummistopfen mit durchgeführtem Glasrohr gegen Herausrutschen zu sichern.

Figur 6.



Dies Glasrohr wurde durch einen nicht zu langen[1]) Druckschlauch C verbunden mit einem Manometer D, in dem man durch Öffnen und Schließen des Hahnes E bei gleichzeitigem Heben und Senken des Quecksilbergefäßes F nach Bedarf das Quecksilber höher oder tiefer stellen konnte.

Es wurde nun das Gefäß A etwa bis zur Hälfte mit möglichst reinem Kohlensäureschnee gefüllt und, während in D gerade soviel Quecksilber enthalten war, daß beide Manometerhälften von einander getrennt waren, die Verschraubung B geschlossen. Es fand dann

1) Gummischläuche mußten möglichst vermieden werden, da sie in außerordentlich starkem Maße Kohlensäure hindurchdiffundieren lassen. Wiederholt war, je nach der Menge der abgeschlossenen Kohlensäure, durch ein 15 cm langes Schlauchende innerhalb 1—2 Tagen soviel Gas ausgetreten, daß ein

in A eine sehr lebhafte Kohlensäure-Entwicklung statt, durch die auf die Dauer praktisch alle Luft aus dem Gefäß A, der Leitung C und dem linken Schenkel des Manometers D hinausgespült werden sollte.

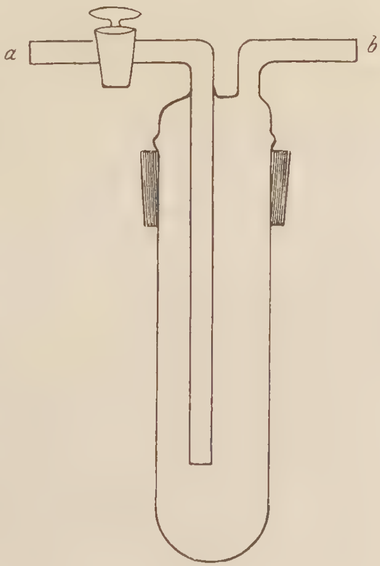
Um hierzu recht reinen Kohlensäureschnee, frei von Ölen und anderen Verunreinigungen, die in den Kohlensäure-Bomben oft sehr reichlich enthalten sind, zu bekommen, reinigte ich mir durch gründliches Ausspülen mit Benzin zwei leere Bomben und füllte sie selbst wieder mit Kohlensäure durch Umdestillieren aus einer vollen Bombe. Zu diesem Zweck wurde die gereinigte Bombe in einen dazu angefertigten Trog gestellt und mit schmelzendem Eis gekühlt; dann wurde sie durch ein starkes Kupferrohr mit passenden Verschraubungsstücken an den Enden starr verbunden mit einer neben dem Trog stehenden, vollen und nicht gereinigten Bombe, die die Zimmertemperatur annahm. Beide Bomben wurden nun geöffnet; infolge des sehr großen Druckes unter dem die auf Zimmertemperatur befindliche flüssige Kohlensäure steht, muß nun in der kühleren Bombe solange eine Kondensation des Gases stattfinden, bis in der wärmeren Bombe keine flüssige Kohlensäure mehr vorhanden ist, und der Druck daher sinkt. Von durchschnittlich 8,2 kg Kohlensäure, die die Bomben meist enthielten, konnte ich so etwa 8,0 kg überdestillieren. Ich will gleich hier erwähnen, daß ein später angestellter Versuch, einen Temperaturunterschied zwischen diesem gereinigten Kohlensäure-Schnee und dem gewöhnlichen Schnee mit Hülfe des Widerstandsthermometers festzustellen, zu keinem positiven Resultat führte. Dies stimmte auch ganz überein mit der Beobachtung, daß, gleichgültig, womit ich das Rohr A füllte, mit destilliertem oder gewöhnlichem Kohlensäureschnee, und gleichgültig, ob ich dasselbe dann von außen abkühlte durch trocknen Kohlen-

Unterdruck von mehr als 30 cm entstand; ein kräftiger Gasschlauch wurde sogar durch den Außendruck flach gedrückt. Wo kurze Schlauchverbindungen nicht vermieden werden konnten, verwandte ich daher Druckschläuche, die wiederholt mit Zaponlack überstrichen wurden.

säureschnee oder durch ein Ätherbad, mit geringen quantitativen Unterschieden stets dieselbe Wahrnehmung zu machen war:

Wenn nach längerem Durchspülen der Kohlensäure durch das Manometer D das Rohr A in das Kältebad eingesenkt war, wurde zuerst ein innerer Überdruck von 5 mm gemessen, der oft schon nach 15 min auf + 30 mm stieg. Auch mit einem anderen Rohr A, bei dem im unteren Drittel zu besserem thermischen Kontakt ein 4 cm langes Stück Messingrohr eingekittet war, wurde stets dieselbe Erscheinung, ein anfangs kleiner, mit der Zeit immer größer werdender Überdruck, wahrgenommen. Es konnte dies sicher nicht daran liegen, daß der Kohlensäureschnee in dem Gefäß noch nicht dieselbe Temperatur wie das Bad angenommen hatte. Der wesentlichste Grund dieses Mißerfolges war vielmehr der, daß eine Selbstreinigung dieses Kohlensäureschnees unmöglich war, weil die Verunreinigungen, die teils auch innerhalb der Kohlensäurekristalle noch eingeschlossen zu sein scheinen, in immer größerer Menge sich in dem abgeschlossenen Gasraum ansammelten. Ein Beweis dafür ist, daß nach jeder Unterbrechung zwecks gründlicher Durchspülung die Messungen wieder und wieder von vorn in der oben gekennzeichneten Art verliefen.

Figur 7.



Es mußte also die Kohlensäuremenge, durch deren Dampfdruck die Temperaturen gemessen werden sollten, aus möglichst reinem Gas in einem passenden Apparat besonders verdichtet werden. Zu diesem Zwecke wurde die bereits in Fig. 4 gebrachte Vorrichtung gebaut, mit der man sehr tiefe Temperaturen erreichen konnte. Statt

des offenen Reagenzglases wurde aber in das Kühlgefäß das vorstehend gezeichnete Meßrohr (Fig. 7) eingesetzt. Durch die Öffnung b war das Rohr dauernd mit dem Manometer D verbunden; zur Füllung mit Kohlensäure konnte der Hahn bei a geöffnet werden, wodurch das Gefäß mit einer Leitung, durch die reine Kohlensäure aus einem Kipp'schen Apparat zugeführt wurde, in Verbindung trat.

Dieser Apparat wurde, um möglichst luftfreie Kohlensäure zu erhalten, beschickt mit Marmor, der in Wasser ausgekocht worden war, und ausgekochter reiner Salzsäure. Um zu vermeiden, daß sich in der Salzsäure hernach wieder Luft löste und zugleich, um die Kohlensäure gegebenen Falls mit etwas größerem Druck durch die Leitung zu schicken, wurde auch in dem obersten Drittel des Kipp'schen Apparates die Luft durch Kohlensäure verdrängt und ein doppelt durchbohrter Gummistopfen oben aufgesetzt, durch dessen eine Bohrung Gas aus einer Kohlensäure-Bombe durch ein Reduzierventil eingeführt werden konnte, während durch die andere Bohrung eine Verbindung zu einem Sicherheitsventil geschaffen wurde. Die in dem Apparat hergestellte Kohlensäure wurde in einer Flasche mit Natriumbikarbonatlösung gewaschen, in einem Chlorcalciumturm und einer Waschflasche mit Schwefelsäure getrocknet und so durch die Leitung an den Experimentiertisch geführt, wo sie sowohl zum Rühren in Kältebädern als auch zur Füllung des Meßglases benutzt werden konnte.

Die Kondensation führte ich nun so aus, daß ich einen sehr lebhaften Strom von Kohlensäure aus dem Kipp'schen Apparat in das Meßrohr leitete und das Manometer soweit mit Quecksilber füllte, daß das Gas unter 4 bis 6 cm Überdruck hindurchperlen konnte. Das Meßrohr wurde dann, durch einen Gummiring abgedichtet, in das Kühlgefäß eingesetzt und mit der Luftpumpe ein dauernder Unterdruck von etwa 20 cm über dem in dem Kühlgefäß befindlichen Ätherbad erzeugt, so daß dieses eine Temperatur von -82^0 bis -83^0 annahm. Während dieser etwa 20 min lang dauernden Kondensationen sorgte ich durch Regulierung des Kohlensäurestromes und der Luftpumpe dafür,

daß dauernd ein wenig Kohlensäure noch durch das Manometer entwich, um auf diese Weise einerseits einen kleinen die Kondensation fördernden Überdruck innen zu erhalten, andrerseits aber auch etwaige gasförmige Verunreinigungen, die sich sonst angesammelt hätten, herauszuspülen. Endlich war eine Einrichtung getroffen, diese aus dem rechten Manometerende entweichenden Gase durch eine lange mit Kalilauge gefüllte Röhre aufsteigen zu lassen. Die Kohlensäure wurde dabei absorbiert, und die Größe der übrigbleibenden Bläschen ließ schließen auf die Menge der noch im Meßrohr enthaltenen Verunreinigungen, die zwar nie völlig fehlten, aber schließlich doch nur einen sehr kleinen Bruchteil ausmachten.

Der Verlauf der Messungen war bei diesem Apparat nun ein anderer; wenn man das Meßrohr aus dem Kühlgefäß herausgenommen und in das zu messende Kältebad gebracht hatte, so stellte es sich in den meisten Fällen auf etwa 5 bis 10 mm Überdruck ein. Durch verschieden starkes Rühren in dem Kältebad konnte man aber nach beiden Richtungen Abweichungen davon um 10 mm erzeugen. Mit der Zeit fand, besonders wenn nicht gerührt wurde, ein ganz allmähliches Steigen des Druckes statt, aber in viel geringerem Grade als früher.

Es ist nötig, über die Art und Weise des Rührens noch Einiges zu sagen. Eine Kältemischung in so großer Menge, wie sie in ein 15 cm hoch angefülltes Dewar-Gefäß von 5,5 cm innerem Durchmesser hineinpaßt, hat nicht durchgehends auf 0,1° genau dieselbe Temperatur. Eine eindeutige Temperaturbestimmung kann also nur erfolgen, wenn durch zweckmäßige Rührung für genügende Durchmischung gesorgt wird. Die mechanischen Rührer, die für Äther- und Alkoholbäder, wenn sie nicht zu steif sind, angewandt werden können, sind jedoch gänzlich untauglich für ein Bad aus festem Kohlensäureschnee. Für die Temperatur eines solchen ist es aber, wie wir schon gesehen haben, von großer Bedeutung, ob nur reines Kohlensäuregas oder auch Luft sich über dem Bade befindet. Die Beseitigung der aus diesem Grunde störenden Verunreinigungen durch Luftspuren ließ sich nun be-

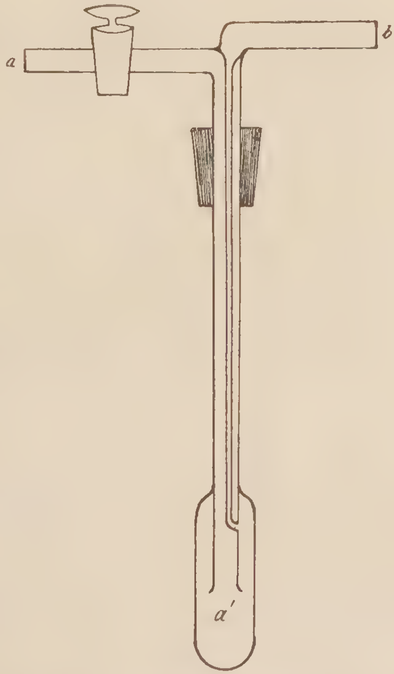
wirken durch Einleiten eines Stromes von reinem Kohlensäuregas, das, auf den Grund des Dewar-Gefäßes gebracht, den Kohlensäureschnee allenthalben durchspülte und von den letzten Spuren anhaftender oder aus dem Inneren sich nachbildender Luft befreite. Hier wie auch bei den steifen Ätherbädern, bei denen ein mechanischer Rührer nur Hohlräume erzeugen würde, die sich von selbst nicht wieder ausfüllen, war die Anwendung der Gasrührung von befriedigendem Erfolg begleitet, und bei dünnflüssigen Bädern tat sie mindestens ebenso gute Dienste wie die mechanische Rührung mit vertikal bewegten ringförmigen Schaufeln, in deren Mitte das Meßrohr sich befand. Daher wurde die Gasrührung fortan stets verwendet, zumal da sie auch kaum einer Wartung bedurfte.

Aber auch jetzt war die Temperaturmeßmethode noch nicht auf eine genügend brauchbare Form gebracht; denn von all den vielen mit dieser Anordnung an steifen Ätherbädern gemachten Messungen führte nur eine einzige zu einem Resultat, das als frei von jeder Zufälligkeit gelten durfte. Dabei zeigte nämlich das Manometer über 20 min lang ununterbrochen 9,2 bis 9,8 mm inneren Überdruck, unbeeinflußt davon, ob schwach oder stark oder auch 8 min lang garnicht gerührt wurde. Das Ätherbad, in dem sich das Meßrohr befand, zeigte also eine um fast 0,17° höhere Temperatur als bei demselben Barometerdruck der trockene Kohlensäureschnee haben würde. Nach eingehender Erwägung der dem mangelhaften Ergebnis vermutlich zu Grunde liegenden Fehler wurden folgende 4 Änderungen angebracht:

1. Das ganze Meßrohr wurde verändert; der sehr große Durchmesser von 3 cm hat zur Folge, daß die Wandung einen sehr bedeutenden Wärmestrom herabführt und grade mit dem bei der Kondensation vorzugsweise an den Wänden niedergeschlagenen Kohlensäureeis in Berührung bringt. Das verursacht eine Erhöhung des Dampfdruckes, die anhält, bis alle Kohlensäure von dort fortsublimiert ist und sich an kälteren Stellen niedergeschlagen hat. Bei sehr geringen Unterschieden in Druck und Temperatur kann das aber stundenlang dauern.

2. Das eigentliche Temperaturmeßgefäß, in dem sich das kondensierte Gas befindet, wurde wesentlich verkürzt; nur dann kann mit Sicherheit darauf gerechnet werden, daß, auch wenn nur wenig Kältemischung vorhanden ist, die Füllung tief genug ins Bad eintaucht. Bei dem bisherigen Apparat (Fig. 7) war ich nicht sicher, ob das stets der Fall war; denn es ist anfangs schwer zu erkennen, wie weit das Kohlensäurecis reicht, da es, frisch gebildet, kristallklar ist und erst nach einiger Zeit trübe wird. Ein kleineres Kondensationsgefäß hat auch den Vorteil, daß man an genauer definierten Stellen, bei genau bestimmter Eintauchtiefe usw. messen kann. Es wurde darum ein Apparat der in Figur 8 wiedergegebenen Form angewandt. Die durch a zugeführte Kohlensäure tritt bei a′ in die unterkühlte Meßbirne und wird dort kondensiert. Gleichzeitig ist das innen eingeschmolzene Rohr nötig, damit bei den Kondensationen das infolge des erzeugten Überdruckes entweichende, überschüssige Gas aus dem untersten Raum des Apparates nach erfolgter Durchspülung entwich, und nicht dort eine Sackgasse gebildet wurde, in der etwaige gasförmige Verunreinigungen sich ansammelten, während das überschüssige Gas direkt von a nach b ging. Die Meßbirne wurde fast 5 cm, der ganze Apparat etwas über 23 cm lang gemacht.

Figur 8.

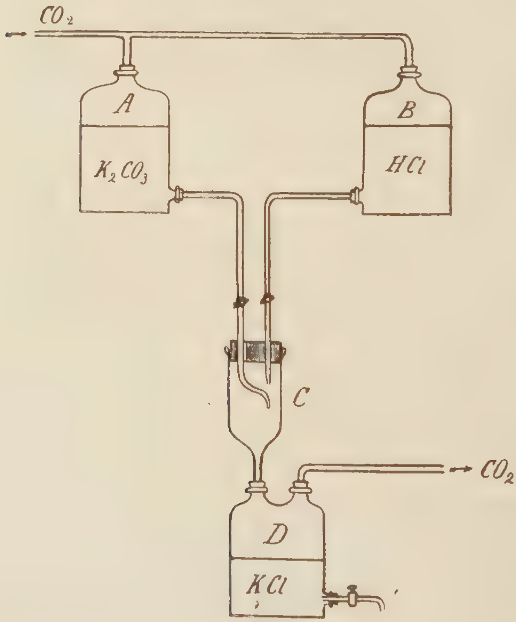


3. Die Dewar-Gefäße sind oben abzuschließen gegen die Luft, damit ihr Inhalt sicher nicht durch Berührung mit der

Außenluft irgendwie in seiner Temperatur beeinflußt werden kann. Im Hinblick darauf, daß es bei späterer quantitativer Untersuchung über die Zusammensetzung der Baddämpfe nötig sein werde, eine völlige Abschließung zu erzielen, wurde ein sehr großer Gummistopfen dazu gewählt, der in der Mitte ein weites Loch zur Einführung des Meßrohres, und mehr nach der Peripherie zu eine feinere Bohrung zur Einführung des Widerstandsthermometers für Vergleichsmessungen und je eine Bohrung zur Zu- und Abführung der Kohlensäure bei der Gasrührung erhielt.

4. Um endlich nichts unversucht zu lassen, wodurch die Reinheit des dargestellten Kohlensäuregases vervollkommnet werden kann, stellte ich einen Apparat auf, in dem das Gas aus zwei Flüssigkeiten, Pottasche-Lösung und Salzsäure, gewonnen wurde. Die Gefahr, durch Lufteinschlüsse im Marmor Verunreinigungen

Figur 9.



zu erhalten, wurde so vermieden. In die beiden je 2 Liter fassenden Flaschen A und B wurden äquinormale Lösungen[1]) von K_2CO_3 und von HCl gebracht, die zuvor ausgekocht und unter einer Kohlensäureatmosphäre abgekühlt waren. Die Lösungen standen auch in den beiden Flaschen dauernd unter Kohlensäure, die sich selbsttätig aus dem Kipp'schen Apparat ergänzte, wenn durch allmähliche Entleerung der Flaschen A und B der Gasdruck kleiner wurde. Die Flüssigkeiten konnten durch zwei in Spitzen ausgezogenen Glasröhren, die zur Regulierung der Ausflußgeschwindigkeit je einen Hahn trugen, in einem Vorstoß C tropfen, der auf eine Woulfe'sche Flasche D aufgesetzt war. Da die Ausflußöffnung des Rohres, welches die Kaliumkarbonat-Lösung zuführte, sich sehr leicht durch eine äußere Kruste von auskristallisiertem K_2CO_3 verstopfte, wurde diese Spitze so angebracht, daß die Salzsäure über sie hinwegtropfte und eine etwaige Salzkruste auflöste (vgl. Fig. 9). Gleiche Volumina der Vorratslösungen reagierten dann in C oder D miteinander im Sinne der Gleichung

$$K_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2O + CO_2$$

Die Chlorkaliumlösung sammelte sich unten in D an und konnte durch einen Hahn abgelassen werden, während die Kohlensäure aus dem zweiten Hals der Flasche D, die noch mit einem Sicherheitsventil in Verbindung stand, durch ein gleiches System von Waschflaschen, wie am Kipp'schen Apparat beschrieben wurde, entweichen konnte.

Endlich wurde noch eine Vorrichtung angebracht, um mittels der Hempel'schen Apparate möglichst bequem die Kohlensäure, die aus dem rechten Manometerende entwich, quantitativ auf Verunreinigungen zu untersuchen.

Es zeigte sich nun, daß eine Füllung des Meßrohres eine Woche hindurch gut ohne erhebliche Ansammlung von Verunreini-

1) Ich verwandte 7,8 fach normale Salzsäure und eine 3,9 fach molare Pottaschelösung; bei diesem Konzentrationsverhältnis war sowohl für die Lösung von K_2CO_3 als auch für die bei der Umsetzung entstehende Chlorkaliumlösung die Sättigung nahezu erreicht.

gungen vorhielt. Im Prinzip hätte dauernd mit derselben Kondensation gearbeitet werden können, wenn der Anschluß an das Manometer unter Vermeidung von Gummischlauch hätte bewerkstelligt werden können. So aber fanden beständige Verluste an Kohlensäure statt, die mit der Zeit Neu-Kondensationen nötig machten. Diese wurden in der Regel am Anfang jeder Woche ausgeführt und zwar in der Weise, daß erst mit der Wasserstrahl-luftpumpe durch das Manometer hindurch der Gasinhalt des Meßrohres, der ganzen aus Bleirohr hergestellten Leitung, der Waschflaschen und des Entwicklungsgefäßes mit Vorstoß ausgepumpt wurde; dann ließ ich durch allmähliche Gasentwicklung das ganze System sich wieder mit Kohlensäure füllen, pumpte noch einmal aus und begann nun erst die Kondensation in dem Meßrohr, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß diese möglichst nur in dem unteren Teil, der Meßbirne, und nicht schon in dem langen Stiel der Birne erfolgte.

Die Füllung wurde dann bis zum Ende der Woche aufbewahrt, mußte dazu allerdings dauernd in einer Kohlensäure-Kältemischung stehen; doch bedingte das bei Anwendung gut versilberter Dewar-Gefäße keinen allzugroßen Materialverbrauch.

Die quantitative Untersuchung der Meßrohrfüllung auch am Ende der Woche ergab bei einem Liter untersuchten Gases durchschnittlich 0,3 ccm oder 0,03 % durch Kalilauge nicht absorbierbarer Verunreinigungen. Die zur Temperaturermittlung abgelesenen Manometerwerte können also auch um höchstens 0,03 % von rund 760 mm Druck, d. i. um etwa 0,23 mm, zu hoch sein, was einem Fehler von 0,004° entspräche.

Die Manometerablesungen Δ wollen wir in mm angeben und mit positivem oder negativem Vorzeichen versehen, je nachdem der Innendruck größer oder kleiner als der Außendruck ist. Der absolute Wert des Innendruckes wird also gefunden, indem man zu dem jeweiligen Barometerstand die Ablesung Δ einschließlich des Vorzeichens hinzufügt. Die Temperatur des Bades ist aus diesem Wert des Innendruckes mit Hülfe der Tabelle von Zeleny sofort zu ermitteln. Auf diese Weise erhält man aber die

weniger interessierenden zufälligen Temperaturen für den betreffenden Barometerdruck, wie sie auch das Widerstandsthermometer ergeben würde. Wir suchen aber vielmehr die für verschiedene Barometerstände praktisch als konstant anzusehende Temperaturdifferenz zwischen einer untersuchten Mischung und dem trocknen Kohlensäureschnee, wenn beide unter demselben Druck stehen. Diese findet man sofort in ganzen Celsiusgraden, wenn man obigen Wert $\varDelta$ durch die Zahl 57,2 teilt; denn der Temperaturkoeffizient des Dampfdruckes von Kohlendioxyd beträgt bei -78^0

$$5{,}72\ \frac{\text{cm}\cdot\text{Hg}}{C^0}.$$

Mit dem neuen Meßrohr und den abgeschlossenen Bädern erhielt ich nun von Anfang an sehr befriedigende Resultate. Jederzeit konnte ich mit Zuverlässigkeit zeigen, daß die Druckdifferenz $\varDelta$ dauernd Null oder doch meist kleiner als $+0{,}5$ war, wenn die Meßbirne sich in trocknem Kohlensäureschnee befand. Beifolgende drei Beispiele zeigen das wohl zur Genüge. An den durch einen starken Strich bezeichneten Stellen in der Tabelle war die richtige Einstellung durch willkürliches Nachfüllen oder Ablassen von Quecksilber am Manometer erheblich gestört worden. Wie man sieht, trat jedoch bald wieder Gleichgewicht ein.

Tabelle 6.

I		II		III	
Zeit	$\varDelta$	Zeit	$\varDelta$	Zeit	$\varDelta$
2 h 30m	±0	7 h 55m	−0,2	9 h 30m	−2
3 h 00	+0	8 h 00	±0	35	±0
———	———	5	+0,2	50	+0,5
3 h 25	+0,5	10	+0,2	10 h 15	+0,5
———	———	———	———	11 h 10	+1,0
4 h 00	+0,5	15	+1,0		
30	+0,8	20	+0,7		
		25	+0,6		
		———	———		
		45	+0,5		
		50	+0,6		
		9 h 00	+0,6		

In einzelnen Fällen dauerte jedoch die feste Einstellung sehr viel länger, was ich, wenn $\Delta > 0$ war, darauf zurückführen möchte, daß bei der Einführung des Meßrohres in den Schnee an irgend einer Stelle eine zu starke Pressung des Schnees gegen die Meßbirne und damit Erschwerung der Verdampfung stattfand, wodurch indirekt auch das Kohlensäureeis in der Birne einen zu hohen Dampfdruck annahm. Zu Anfang, nach jeder neuen Einpackung der Meßbirne oder Einfügung von neuem Schnee, war Δ nun stets negativ, da hierbei nie zu vermeiden war, daß beträchtliche Luftmengen mit zwischen den Schnee gerieten, die erst herausgespült werden mußten. Blieb aber Δ sehr lange negativ, so mußte das wohl daran liegen, daß die Gasrührung nicht in der gewünschten Weise erfolgte, sondern die Hauptmenge der eingeleiteten Kohlensäure einen bequemen Ausweg an einer Stelle gefunden hatte, während an anderen Stellen dicht neben der Birne beim Einfüllen des Schnees ein mit Luft gefüllter Hohlraum zurückgeblieben war. Da an diesen Stellen der Kohlensäureschnee, und mithin auch die Birne, nun kälter wurde, fand dort um so weniger eine automatische Ausspülung durch die aus dem Schnee sich selbst entwickelnde Kohlensäure statt; der Dampfdruck war dort vielmehr kleiner und die Sublimation geringer.

Daß solche Unregelmäßigkeiten, die auch nur selten störend auftraten, nicht schneller verschwanden, darf nicht Wunder nehmen, da ja der Kohlensäureschnee zumal an den für die Messung in Betracht kommenden Stellen nach Möglichkeit geschützt war vor jeder Zufuhr äußerer Wärme; diese ist aber nötig, um eine nennenswerte Sublimation des Kohlensäureschnees möglich zu machen. Weiterhin ist zu bedenken, daß diese Schwierigkeiten nur auftraten, weil der sehr kompakte Schnee es außerordentlich schwer macht, ein gleichmäßiges Bad zustande zu bringen. Pressungen oder Lufteinschlüsse sind aber in Äther- und Alkoholbädern nicht zu fürchten; überhaupt ist dort der thermische Kontakt zwischen Meßrohr und Bad viel zuverlässiger und inniger als bei trocknem Schnee. In letzterem bildete sich nach 1 bis $1^1/_2$ stündigem Stehen

meist ein Dampfmantel um die Meßbirne, längs deren Wänden ja Wärme zugeführt wurde, und es trat infolgedessen eine allmähliche Temperaturerhöhung ein; nach mehreren Stunden war diese durch einen inneren Überdruck von 3—5 mm zu erkennen.[1]) Diese Druckdifferenz bildete sich jedesmal heraus, nachdem das Thermometer im trocknen Kohlensäureschnee längere Zeit mit oder ohne Gasrührung auf $\Delta = 0$ gestanden hatte, und sie verschwand, wenn durch Nachstopfen des Schnees wieder für besseren Kontakt mit der Birne gesorgt worden war.

Daß trotz dieser bei trocknem Kohlensäureschnee auftretenden Schwierigkeiten grade an diesem noch jederzeit so gute Kontrollversuche ausgeführt werden konnten, ist wohl ein Beweis für die Brauchbarkeit dieser Temperaturmeßmethode. Ihre Hauptanwendung wird sie bei der Bestimmung von Temperaturdifferenzen, bei der relativen Temperaturmessung, finden. Auf diesem Gebiet zeichnet sie sich aber nicht nur durch Einfachheit der Ablesungen und Berechnungen, sondern auch durch die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Temperaturbestimmung aus.

Ich stellte nun folgenden Versuch an: Ein Bad aus trocknem Kohlensäureschnee wurde oben durch einen Gummistopfen dicht verschlossen; durch denselben wurde das Meßrohr sowie die Gasrührungsröhre geleitet, und durch ein anderes Rohr entströmte die überschüssige gasförmige Kohlensäure wieder. Leitete ich nun dieses entweichende Gas in ein unter Wasser endendes Rohr, so konnte es nur austreten, wenn innen ein bestimmter Überdruck vorhanden war, der der Wassersäule über der Rohrmündung das Gleichgewicht hielt. Wenn ich das Rohr 27 cm tief eintauchte, mußte, da das spezifische Gewicht des Quecksilbers 13,56 ist, der Druck über dem Kohlensäureschnee um 2 cm Hg steigen, bis wieder Gas entweichen konnte. Der Schnee mußte dementsprechend eine andere Temperatur annehmen, die sich auch auf die Meßbirne übertrug. In der Tat änderte sich schon binnen einer Minute die Stellung am Manometer, und nach etwa 5 min war der

---

1) Andeutungen davon sind in der Tab. 6 vorhanden.

Druck von $\varDelta = 0$ übergegangen in $\varDelta = + 2$ cm oder genauer $\varDelta = + 22$ mm, da zu der Blasenbildung unter Wasser noch eine gewisse Energiemenge aufzuwenden war, welcher der um 2 mm höhere Druck am Manometer entsprach. Umgekehrt konnte das Manometer zum Sinken gebracht werden, wenn man in dem Bad von Kohlensäureschnee einen Unterdruck erzeugte.

Diese Möglichkeit einer Temperaturänderung durch willkürliche Druckänderung wurde nun benutzt, eine Kontrolle der Abhängigkeit von Druck und Temperatur, wie von Zeleny durch die einleitend erwähnten Messungen ermittelt, zu schaffen. Diese Prüfung war an sich schon sehr wichtig, da auf dem besagten Wert die ganze Temperaturberechnung nach dieser Methode beruhte; andrerseits bot sie auch Gelegenheit, die Parallelität in den Messungen nach dieser Methode mit denen nach einer anderen Methode zu zeigen. Ich wählte dazu die Messungen mit dem Widerstandsthermometer, weil dieses eines zweiten Kältebades nicht bedarf, auch empfindlicher, zuverlässiger und einfacher zu behandeln ist als die Thermoelemente.

b) Prüfung der Grundlagen und Eichungsversuche.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise durchgeführt:

In das Kältebad (Dewargefäß, mit Gummistopfen verschlossen) tauchten Meßrohr und Widerstandsthermometer möglichst gleich tief nebeneinander ein. Bis auf den Boden reichte ein Rohr für Zuführung von Kohlensäure zur Rührung, während ein kurzes Rohr das Gas oben durch den Gummistopfen heraus in eine als Windkessel dienende 2 Liter-Flasche leitete. Von dieser Flasche aus konnte das Gas nun entweder in ein in Wasser eintauchendes Glasrohr geleitet werden, wodurch ein gewisser Überdruck über dem Bad entstand, oder es konnte die Wasserstrahlluftpumpe daselbst angesetzt werden, deren Saugwirkung durch Regulierung mit Quetschhähnen möglichst konstant gehalten wurde. Auch der große Windkessel, an dem die Druckdifferenz des Bades gegenüber dem Atmosphärendruck gemessen wurde, trug dazu bei, die Schwankungen in den Druckverhältnissen auszugleichen.

Als Kältebad wurde, um einen zuverlässigen Wärmekontakt mit beiden Temperaturmeßinstrumenten zu erhalten, nicht trockner Kohlensäureschnee, sondern ein dickes Ätherbad gewählt. Denn wenn es auch erst noch meine Aufgabe sein sollte, zu prüfen, ob dieses eine gleiche Eigentemperatur wie trockner Schnee besitzt, so stand doch schon fest, daß der Unterschied weniger als 0,2° betrug, und es durfte bestimmt angenommen werden, daß der hier allein gesuchte Dampfdruck-Temperaturkoeffizient in beiden Bädern bei gleicher Temperatur gleich groß war. Trockner Kohlensäureschnee hätte sich aber bei diesen, über sehr lange Zeiträume sich erstreckenden Messungen nicht bewähren können, da es jedes Mal eine beträchtliche Störung bewirkt hätte, wenn das Gefäß zum Nachstopfen des Schnees, wenn dieser von den Wärme zuführenden Meßapparaten fortsublimiert war, geöffnet werden mußte. Bei dem Ätherbad wurden diese Lücken sofort durch flüssigen Äther ausgefüllt, der an und für sich schon besser leitet, der aber zudem durch die Gasrührung noch in Strömung gebracht wurde, so daß die Meßapparate sicher die Temperatur des Bades annahmen. Freilich zeigte sich, daß ein außerordentlich kräftiger Strom dazu nötig war, da sonst doch kleine Temperaturdifferenzen zwischen den beiden an verschiedenen Stellen befindlichen Thermometern auftraten. Damit dieser Kohlensäure-Strom nicht durch seine Eigenwärme störte, wurde er, ehe er in das eigentliche Bad gelangte, durch ein auf —78° abgekühltes U-Rohr geleitet. Folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Messungen, die

Tabelle 7.

Messung	α Widerst. Therm.	Δ mm Dampfdruck-Therm.	Resultat $\frac{dp}{d\vartheta}\left(\frac{cm}{1^0}\right)$
1	56,9	+ 7,8	> 5,74
2	85,5	— 52,9	> 6,09
3	31,3	+ 69,0	> 5,35
4	59,0	+ 13,9	> 5,56
5	87,3	— 44,5	> 5,82
6	59,9	+ 14,5	> 5,90
7	85,2	— 41,0	> 5,70
8	61,1	+ 10,2	> 5,81
9	40,0	+ 55,5	> 5,88
10	59,0	+ 14,3	

nachts ausgeführt wurden, um anderweitigen möglichen Störungen aus dem Wege zu gehen. Bei jedem Einzelversuch mußten Widerstandsthermometer und Manometer gleichzeitig etwa 5 min lang konstante Einstellung zeigen; dann erst erfolgten die Ablesungen. Aus den 10 Paaren von Ablesungen erhielt ich 9 Werte für den Temperaturkoeffizienten $\frac{dp}{d\vartheta}$, die folgendermaßen berechnet wurden: Wenn sich die Temperatur um 1° ändert, so ändert sich in dem Gebiet um —78° herum der Widerstand des Thermometers um 0,1 Ohm. Durch Kontrollversuche vor, zwischen und nach diesen Messungen wurde bestätigt, daß einer solchen Widerstandsänderung im Thermometerzweige der Brücke eine Änderung des Ausschlages α um 27,0 entsprach. Hatte sich nun α von einer Messung zur folgenden um $d\alpha$ und $\varDelta$ (hier in cm gerechnet) um $d\varDelta$ geändert, so mußte sich $27{,}0 : d\alpha = dp : d\varDelta$ verhalten. Oder die Änderung des Dampfdruckes reiner Kohlensäure, die einer Temperaturänderung um 1° entspricht, ist in cm ausgedrückt $dp = \frac{27{,}0 \cdot d\varDelta}{d\alpha}$. Stelle ich die 9 aus je zwei aufeinander folgenden Messungen berechneten Werte zusammen, so erhalte ich als Mittelwert 5,76.

Die Messungen wurden ausgeführt bei 740 mm Luftdruck, und der in dem Bad erzeugte Überdruck wie auch Unterdruck betrug bis zu 60 mm. Das Bad schwankte also ungefähr zwischen den Temperaturen, die Kohlensäureschnee bei 800 mm und bei 680 mm Druck annimmt, und für die Zeleny —77,66° und —79,76° angibt. Bei einer Druckänderung von 12 cm findet Zeleny also eine Temperaturänderung von 2,1°; sein Wert für $\frac{dp}{d\vartheta}$ ist mithin 5,72 und stimmt mit dem von mir gefundenen Wert befriedigend überein; der von du Bois und Wills gefundene Temperaturkoeffizient $\frac{dp}{d\vartheta} = 5{,}5$ liegt etwas tiefer.

Nunmehr dürfte der Anwendung der neuen Temperaturmeßmethode mittels Dampfdruckbestimmung kein Bedenken mehr entgegenstehen.

C. Die Messungen.

Es zeigte sich gleich bei den ersten Messungen am Ätherbad ein Resultat, das bei allen früheren Messungen mit den elektrischen Methoden nicht zu bemerken war, das aber am Schluß dieser Arbeit eine sehr einfache Erklärung finden wird. Taucht man nämlich das Meßrohr in das Ätherbad nur eben ein, so ist der Dampfdruck im Thermometer noch zu groß; infolge der von außen noch zugeführten Wärme ist Δ erheblich größer als Null. Taucht man die Meßbirne aber etwas tiefer ein, so fällt Δ beinahe auf Null und fängt bei weiterem Eintauchen dann allmählich wieder zu steigen an und zwar um so mehr, je tiefer man das Meßrohr eintaucht. Bei Bädern aus trocknem Kohlensäureschnee trat eine solche Erscheinung nie auf, vielmehr bleibt der Druck von einer gewissen Eintauchtiefe an von dieser unabhängig.

Noch eine Beobachtung ist, ehe wir zur Beschreibung der quantitativen Messungen übergehen, erwähnenswert, da sie für das sehr schnelle Reagieren des Druckthermometers beweisend ist. Nimmt man das Meßrohr aus einem Ätherbad heraus, etwa um es in eine andre Kältemischung einzutauchen, so wird die Größe Δ sehr schnell kleiner statt größer, oft in $^1/_4$ min um 8 cm; nach etwa $^1/_2$ min nimmt Δ schnell und immer schneller wieder große positive Werte an. Dies beruht auf der sehr starken Abkühlung, die die außen an der Birne noch haftende geringe Ätherkohlensäureschicht erfährt, wenn sie an die Luft gebracht wird, wo der Partialdruck der Kohlensäure sehr klein ist. Infolge der geringen Substanzmengen und der lebhaft von allen Seiten zugeführten Wärme verschwindet die Abkühlung natürlich sehr schnell. Diese

Erscheinung ist übrigens auch mit den beiden elektrischen Meßmethoden in demselben Sinne wahrzunehmen, allerdings in geringerem Maße.

1. Inkonstante und konstante Bäder.

Das erste Ziel war nun, eine Aufklärung über die widersprechenden Angaben zu schaffen, die sich auf die Temperaturen von Kältemischungen des Kohlensäureschnees mit verschiedenen Flüssigkeiten beziehen. Trifft die Behauptung zu, die in Sonderheit Zeleny aufstellte, daß das Ätherbad und das Alkoholbad fast genau dieselbe Temperatur wie trockner Kohlensäureschnee haben, oder haben diejenigen recht, welche diesen Bädern eine um mehr als einen Grad tiefere Temperatur, etwa — 80°, zuschreiben, und woher kommt es, daß das Acetonbad sogar eine Temperatur von — 86° oder — 88° haben soll?

Soweit ich es nachgeprüft habe, fand ich, daß allen Kältemischungen eine konstante Eigentemperatur zukommt, die sich nur äußerst wenig von der des trocknen Kohlensäureschnees unterscheidet. Für das Ätherbad wird dies durch die später folgende Tabelle 10 bewiesen; die am Alkoholbad gefundenen und häufig wieder bestätigten Werte unterschieden sich von den Werten für das Ätherbad durchaus nicht. Es mag dies Beispiel dafür genügen:

Zeit	Δ mm
5 h 50 m	+ 4,0
55	+ 5,5
6 h 00	+ 5,5

Endlich zeigte sich, daß die Temperatur des Acetonbades sich ebenfalls kaum um mehr als 0,1° bei normalen Bedingungen von der des trocknen Kohlensäureschnees unterschied. Die Werte I in der folgenden Tabelle 8 wurden etwa $1\,^1/_2$ Stunden nach Zusammensetzung des Acetonbades gemessen, die Werte II bald nachdem neuer Schnee zu dem alten Bad hinzugefügt worden

war. Auch durch Unterbrechen der Rührung wurde Δ höchstens um 1 mm geändert.

Tabelle 8.

I		II	
Zeit	Δ mm	Zeit	Δ mm
12 h 40 m	+ 5	3 h 10	+ 3
45	+ 5	15	+ 4
50	+ 5	20	+ 4
55	+ 5,5	25	+ 4
		30	+ 3
		35	+ 3
		40	+ 4
		45	+ 4

Die Angaben über tiefere Temperaturen — soweit sie nicht nur auf gröberer Abrundung beruhen — rühren von einer Nichtbeachtung der äußerst großen Löslichkeit der Kohlensäure in den betreffenden Flüssigkeiten her. Infolgedessen tritt nämlich bei der Zusammensetzung des Bades eine mehr oder weniger starke Temperaturerniedrigung ein, die erst nach sehr langer Zeit wieder ganz verschwindet, zumal wenn die Versuche in gut isolierenden Dewar-Gefäßen ausgeführt werden.

Ich habe, um dies zu zeigen, ein kleines Dewargefäß mit trocknem Kohlensäureschnee gefüllt und die Temperaturmeßbirne hineingesteckt. Dann goß ich in verschiedenen Versuchen 50 ccm der gewünschten Badflüssigkeit hinein, nachdem dieselbe auf — 78° abgekühlt und das eine Mal mit Kohlensäure gesättigt war, das andre Mal aber gar keine Kohlensäure gelöst enthielt.

Die hierbei auftretenden Druckerniedrigungen Δ im Thermometer sind nun so beträchtlich, daß zur Ermittlung der entsprechenden Temperaturdifferenzen der speziell bei 740 mm Druck ermittelte Temperaturkoeffizient nicht benutzt werden kann. Wir müssen vielmehr zurückgreifen auf die Dampfdrucktabelle von Zeleny, die ich eingangs für das Temperaturgebiet von — 77° bis — 90° wiedergegeben haben.

Nach oben erwähnter Anordnung sind nun aus einer Reihe von Freihand-Versuchen die mittleren Werte für die Temperaturerniedrigung ϑ ermittelt, die die Kohlensäureschnee-Bäder beim Zusammengießen mit einer gleich kalten Flüssigkeit erleiden, wenn man dabei einmal die Lösungswärme mitwirken läßt, und wenn man andrerseits eine bereits möglichst gesättigte Flüssigkeit zur Mischung benutzt.

Die maximalen Temperaturerniedrigungen ϑ sind ermittelt aus den Druckdifferenzen Δ am Manometer und dem Barometerstand b während des Versuches; mit Hülfe der Tabelle von Zeleny war ϑ dann zu berechnen.

Tabelle 9.

Flüssigkeit:	ungesättigt			gesättigt		
	Δ mm	b	ϑ-Mittel	Δ mm	b	ϑ-Mittel
Alkohol	— 231 — 208	751 731	6,4°	— 6	750	0,1°
Äther	— 381 — 378	730 732	9,2°	— 71 — 39	749 747	1,0°
Aceton	— 485 — 517	730 730	13,9°	— 76 — 83	743 752	1,4°
Benzin	— 20 — 45	730 732	0,6°			
Toluol	— 46	730	0,9°			

Diese Beobachtungen genügen vollkommen, um den starken Einfluß der Lösungswärme zu beweisen; sie zeigen auch, daß dieser Einfluß am stärksten bei Aceton, demnächst bei Äther ist und auch bei Alkohol noch sehr beträchtlich wird. Erst bei Flüssigkeiten wie Benzin und Toluol wird er verschwindend.[1])

1) Wie ich der Inaugural-Dissertation von O. Stern, Zur kinetischen Theorie des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen und über die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für konzentrierte Lösungen von Kohlendioxyd in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen, (Breslau 1912), entnehmen konnte, ist in der Tat bei —78° die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Aceton etwa dreimal so groß wie in Äthylalkohol; es ist daher höchst wahrscheinlich, daß auch die (ganze, nicht die spezifische) Lösungswärme für Aceton höher ist.

Auf eine genauere Messung kam es hier nicht an; es hätten dazu eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln ergriffen werden müssen:

1. um das Eindringen von Luft beim Einfüllen der gekühlten Flüssigkeit in das trockne Schneebad zu verhindern;

2. um die Wiedererwärmung der auf etwa — 78° abgekühlten Flüssigkeiten beim Einfüllen zu vermeiden;

3. um bei dem zweiten Teil der Versuche sicher zu gehen, daß die Flüssigkeiten für diese Temperatur auch grade mit Kohlensäure gesättigt waren.

2. Gleichgewichtssysteme.

Daß die Temperatur bei Bädern aus trocknem Kohlensäureschnee konstant ist, ging bereits aus Tab. 6 und den sich daran knüpfenden Betrachtungen der Seiten 39 bis 41 hervor.

Bei den weiteren Untersuchungen beschränkte ich mich allein auf die gebräuchlichste von allen Kältemischungen mit Kohlensäureschnee, auf das Ätherbad, zumal da hier weniger als bei dem auch häufig benutzten Alkoholbad die Gefahr einer Komplikation der Verhältnisse durch Bildung einer Verbindung zwischen Kohlensäureschnee und Lösungsmittel vorlag, wie sie Hempel und Seidel[1]) im Alkoholbad bereits mit Sicherheit gefunden zu haben behaupten.

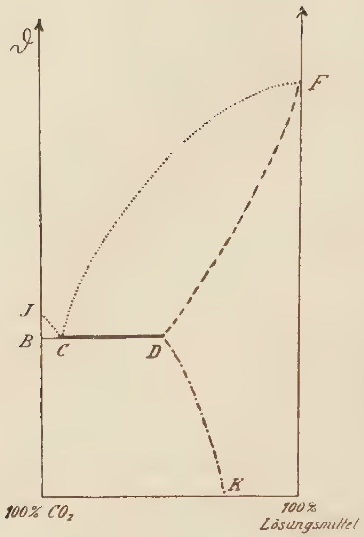
Bakhuis Roozeboom[2]) hat ein derartiges binäres System, wie es eine Äther-Kohlensäureschnee-Mischung darstellt, einer näheren theoretischen Betrachtung vom Standpunkt der Gibbs'schen Phasenlehre aus unterworfen. Kohlensäureschnee und Lösungsmittel, setzt er dafür voraus, reagieren nicht miteinander; die Gasphase, mit der diese Mischung in Berührung steht, setzt sich aus Kohlensäure und Ätherdampf im Verhältnis ihrer zur Badtemperatur gehörigen Eigendrucke zusammen.

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 31, 2997 (1898).

2) B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. II, 1, 340—342.

Figur 10.



Er erläutert seine Ausführungen an einem ϑ-c=Schnitt, der aus dem räumlichen Diagramm für den konstanten Druck von 760 mm gewonnen wird. In der Figur 10 stellt die Ordinate die Temperatur ϑ dar, während auf der Abszissenachse nach einer bestimmten Einheit die Konzentrationen c der beiden Komponenten in Prozenten einzutragen sind. Im Falle trocknen Kohlensäureschnees soll für die Temperatur einzig und allein der Dampfdruck reinen Kohlendioxyds, unter dem der Schnee im Bad steht, bestimmend sein. Durch Hinzutreten des Lösungsmitteldampfdruckes wird bewirkt, daß auf den Dampfdruck der Kohlensäure nur noch ein Teil des Gesamtdruckes über dem Bade, welch letzterer die Größe des äußeren Luftdruckes haben muß, entfällt. Da jedoch in den weitaus meisten Fällen der Dampfdruck des Lösungsmittels sehr gering ist, ist die dadurch bewirkte Temperaturerniedrigung[1] äußerst klein. Während man nun soviel Lösungsmittel zu dem trocknen Kohlensäureschnee, der unter 760 mm Druck den Sublimationspunkt J hat, hinzusetzt, bis sich der äußerst geringe Sättigungsdruck des Lösungsmitteldampfes bei der betreffenden Temperatur grade bilden kann (das ist natürlich nur sehr wenig), findet ein stetiges Sinken der Temperatur entsprechend der Kurve J C statt. Das Kurvenstück J C stellt also die Abhängigkeit der Temperatur von der Zusammensetzung der Gasphase beim Hinzu-

1) Selbst mit flüssigem Chlor als Lösungsmittel fand Roozeboom eine Badtemperatur sehr nahe —80°; es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß Flüssigkeiten, wie Alkohol und Äther, eine meßbare Temperaturerniedrigung aus obigem Grunde geben sollten.

fügen der ersten Spuren des Lösungsmittels dar. Wenn wir annehmen, daß das Lösungsmittel im festen Kohlensäureschnee praktisch ganz unlöslich ist, so wird der feste Teil des Kältebades noch aus reinem Kohlendioxyd bestehen, seine Zusammensetzung also durch die Punkte der Strecke J B wiederzugeben sein, während die Gasphase durch J C dargestellt wird. Ist aber im Punkte C der zur betreffenden Temperatur gehörige Dampfdruck des (mit CO_2 gesättigten) Lösungsmittels erreicht, und fügen wir noch weiteres Lösungsmittel hinzu, so muß offenbar dasselbe in flüssigem Zustand (als CO_2-gesättigte Lösung) auftreten. Das System besteht daher nun aus drei Phasen, festem Schnee, flüssiger Lösung und Dampf. Da das System nur 2 Komponenten (K), Kohlensäure und Lösungsmittel, hat, ist bei Vorhandensein von 3 Phasen (P) nach der Gibbs'schen Regel $P + F = K + 2$ nur noch eine Freiheit (F) vorhanden — über diese ist aber durch die Bedingung der Konstanthaltung des Druckes bereits verfügt. Solange also 3 Phasen nebeneinander vorkommen, ist die Temperatur der Mischung bei 760 mm Druck unveränderlich. Da die Zusammensetzung des Dampfes nun allein von der Temperatur des Systemes und nicht von dem Mengenverhältnis der Phasen abhängt, bleibt diese natürlich auch solange konstant, als 3 Phasen vorhanden sind. Es entspricht dieser Dampfzusammensetzung ein Konzentrationsverhältnis, das durch den Punkt C des Diagrammes dargestellt wird. Denn da C der Punkt ist, in dem die ersten Spuren flüssiger Phase auftreten, muß grade in ihm die Sättigung des Gases mit Lösungsmitteldampf erreicht sein. In dem Maße als nun durch Beimengung von Lösungsmittel die Konzentration und damit das Mengenverhältnis von fester und flüssiger Phase geändert wird, verschiebt sich im Diagramm der die Gesamtzusammensetzung des Systems darstellende Punkt (bei konstanter Temperatur) auf einer Horizontalen von B über C bis D. Wird schließlich soviel von der Flüssigkeit zu der Mischung hinzugefügt, daß gerade aller Kohlensäureschnee gelöst ist, so ist der Punkt D erreicht. Hier verschwindet die feste Phase, es tritt wieder eine neue Freiheit auf, was sich

darin äußert, daß der Dampfdruck der Kohlensäure nicht mehr in der bisherigen Weise (durch Vermittlung des festen Schnees) für die Temperatur maßgebend ist. Das mit Kohlensäure nicht mehr gesättigte Lösungsmittel zeigt mit abnehmendem Gehalt an CO_2 steigende Gleichgewichtstemperaturen und liefert zu jeder bestimmten Temperatur einen Dampf von bestimmter Zusammensetzung. Diese Verhältnisse sind in der üblichen Weise durch die Siedekurve DF der Lösung und die dazugehörige Dampfkurve CF dargestellt, die sich beide in F, dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels, schneiden.

Vorliegende Untersuchung setzt sich nun zum Ziel, diese theoretische Erklärung experimentell nachzuprüfen, besonders zu entscheiden, ob die Temperatur wirklich längs CD völlig konstant ist — denn vielfach, so u. a. von Olszewski[1]), wird behauptet, die Temperatur sei nur so lange konstant, als die Mischung etwa Butterkonsistenz besäße — und dann, ob die konstante Temperatur nur um so viel von der Temperatur des bei gleichem Barometerdruck sublimierenden trocknen Kohlensäureschnees abweicht, als es durch den Ätherpartialdruck zu erklären ist.

Da ich bei der Ausarbeitung der Temperaturmeßmethode oft genug Gelegenheit hatte, festzustellen, daß die Temperatur von breiigen Ätherbädern in der Tat konstant war — der durchschnittliche Wert der am Manometer abgelesenen Druckdifferenzen[2]) betrug in diesen Mischungen $\Delta = +5$ mm, wie folgende Tab. 10 zeigt —, kam es im Wesentlichen darauf an, ganz dünne Bäder, deren Temperaturkonstanz ja überhaupt nur in Zweifel gezogen wurde, zu untersuchen.

---

1) S. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen. 5. Aufl. 277—278.

2) In jedem Bad ist, solange die Versuchsbedingungen nicht geändert werden, die Temperatur konstant; den Grund dafür, warum sie in den verschiedenen Bädern nicht gleich ist, werden wir am Schluß der Arbeit finden.

Tabelle 10.

I		II		III	
Zeit	Δ mm	Zeit	Δ mm	Zeit	Δ mm
3 h 30 m	+ 5,2	10 h 55 m	+ 8,4	11 h 50 m	+ 2,3
45	+ 5,5	11 h 00	+ 8,0	55	+ 2,1
4 h 00	+ 5,5	5	+ 8,0	12 h 00	+ 2,2
5	+ 5,5	10	+ 8,0	5	+ 2,2
		15	+ 8,0	10	+ 2,2
6 h 15	+ 5,5	20	+ 8,0	15	+ 2,3
30	+ 5,4	25	+ 8,0	20	+ 2,5
40	+ 5,5	30	+ 8,0		
		35	+ 7,9		
		40	+ 7,9		

Um die Zusammensetzung des Bades für den Punkt D zu ermitteln, in dem die Temperatur zu steigen begann, verfuhr ich folgendermaßen:

Ein bestimmtes Volumen (240 ccm) über Natrium getrockneten Äthers vom spezifischen Gewicht 0,71 wurde auf — 78° abgekühlt und dann mit Kohlensäure gesättigt, welche meist aus dem Kipp'schen Apparat eingeleitet wurde; bei einzelnen Versuchen wurde aber auch gasförmige Kohlensäure aus einer Bombe verwandt. Ein großes versilbertes Dewar-Gefäß von 6,0 cm Weite und 20 cm Tiefe, dessen Gewicht bekannt war, wurde mit etwas Kohlensäureschnee beschickt, und die kalte CO_2-gesättigte Ätherlösung dazugegossen. Das Gefäß wurde nun so gefüllt gewogen, und von dem gefundenen Gewicht das Gefäßgewicht abgezogen; dann blieb das Gesamtgewicht des Bades (3. Spalte der Tab. 11) übrig. Um das Gewicht der im Bade gelöst oder fest enthaltenen Kohlensäure zu bestimmen, brauchte man davon nur das bekannte Gewicht der angewandten Äthermenge abzuziehen. Auf diese Weise konnten die Zahlen der 4. Spalte in Tab. 11 errechnet werden. Durch weiter unten zu beschreibende Versuche hatte ich mich bereits überzeugt, daß aus dem Gemisch nur außerordentlich wenig Äther verdampfte, sodaß dessen Mengen im Laufe einer längeren Messungsreihe praktisch als konstant anzusehen waren.

Es konnte also der Gehalt an Kohlensäure im Bade während der Temperaturmessungen wiederholt durch eine Wägung festgestellt werden. Die 3. und 4. Mischung in der nachstehenden Tabelle ist nur durch Nachfüllen von Kohlensäureschnee zu dem bereits für Mischung 2 abgemessenen Äther hergestellt worden.

Tabelle 11.

1. Mischung (240 ccm oder 171 g reinen Äthers).

Zeit	Δ mm	Gesamtgewicht	CO_2-Gewicht
2 h 30 m	→	272 g	101 g
3 h 15	→	269,3 g	98,3 g
25	+ 5,3		
30	+ 10,5		
35	+ 19,0		
45	+ 30,5		
3 h 55	+ 42,6		
4 h 55	→	254,7 g	83,7 g
D um 3 h 30	→	267 g	96 g

Demnach wiegen 100 ccm reinen
Äthers mit CO_2 gesättigt → 111,2 g

2. Mischung (240 ccm oder 171 g reinen Äthers).

Zeit	Δ mm	Gesamtgewicht	CO_2-Gewicht
10 h 50 m	→	285 g	114 g
11 h 50	+ 6,0		
12 h 00	+ 6,2		
30	+ 5,9		
32	→	270,3 g	99,3 g
40	+ 5,7		
45	+ 6,2		
52	+ 6,5		
55	+ 7,8		
1 h 00	+ 10,4		
1	→	265,8 g	94,8 g
D um 12 h 55	→	266,6 g	95,6 g

Demnach wiegen 100 ccm reinen
Äthers nach Sättigung mit CO_2 → 111,1 g

3. Mischung (Äther wie bei der 2. Mischung).

Zeit	Δ mm	Gesamtgewicht	CO_2-Gewicht
2 h 10 m	➳	276 g	105 g
3 h 00	+ 5,7		
20	+ 6,0		
30	+ 6,7		
35	+ 6,7		
40	+ 7,6		
45	+ 10,1		
3 h 50	➳	264 g	93 g
D um 3 h 40	➳	265,2 g	94,2 g

Demnach wiegen 100 ccm reinen
Äthers nach Sättigung mit CO_2 ➳ 110,5 g

4. Mischung (Äther wie bei der 2. und 3. Mischung).

Zeit	Δ mm	Gesamtgewicht	CO_2-Gewicht
3 h 54 m	➳	270,3 g	99,3 g
4 h 30	+ 6,0		
40	+ 5,8		
45	+ 10,5		
50	+ 16,0		
55	➳	262,6 g	91,6 g
D um 4 h 40	➳	264,5 g	93,5 g

Demnach wiegen 100 ccm reinen
Äthers nach Sättigung mit CO_2 ➳ 110,2 g

Die Temperatur, die aus der Größe Δ errechnet wird, zeigte sich selbst bei ganz dünn-flüssigen Bädern sehr konstant, wofern nur die Meßbirne in regelmäßig rührender Bewegung erhalten wurde. Aus den langen Reihen von Temperaturablesungen sind daher nur einige charakteristische Werte besonders vor und nach dem ausgezeichneten Punkt D wiedergegeben. Mit diesem Punkt ist der Augenblick gemeint, in dem die Temperatur der Mischung zu steigen beginnt, weil die feste Phase im Bad verschwindet; ihm soll auch der Punkt D des Diagrammes von Roozeboom entsprechen. Das Gewicht der in diesem Augenblick noch im Bad

befindlichen Kohlensäure mußte aus dem für D gefundenen Zeitpunkt und den Zeiten und Resultaten der vorhergehenden und nachfolgenden Wägung interpoliert werden, wobei die offenbar der Wahrheit sehr nahe kommende Annahme gemacht wurde, daß das Kohlendioxyd aus den Bädern vor und unmittelbar nach Erreichung von D mit konstanter Geschwindigkeit entweicht. Die Messungen stimmen gut überein und geben als Mittelwert für die Badzusammensetzung im Punkt D, daß bei der betreffenden Temperatur auf 171 g Äther 94,8 g Kohlendioxyd kommen, oder daß das Gewicht der gesättigten Lösung, umgerechnet auf je 100 ccm des anfänglich verwendeten reinen Äthers, jetzt 110,7 g beträgt. Diesen letzten Wert fand ich nun auch noch auf zwei ganz anderen Wegen. Bei diesen Messungen wurde er einzig und allein durch die Temperaturbeobachtung erschlossen; durch den Augenschein konnte man sich in den versilberten Gefäßen nicht davon überzeugen, wann genau der Moment eintrat, in dem die letzten Spuren fester Kohlensäure verschwanden und grade eine gesättigte Lösung vorlag.

Ich schlug nun folgenden Weg ein: Ein weites Reagenzglas wurde mit 50 ccm Äther gefüllt und in ein dickes Kältebad hineingestellt; dann wurde etwa eine Stunde lang ein lebhafter Kohlensäurestrom aus einer Bombe hineingeleitet. Nahm man das Reagenzglas aus dem Kältebad heraus, so begann bald die Kohlensäure wieder aus dem Äther zu entweichen, und das Glas beschlug sich stark mit Wasser aus der Zimmerluft. Beides machte eine direkte Wägung unmöglich. Es wurde daher ein versilbertes Dewargefäß, das nicht beschlägt, zur Hälfte mit einer Kältemischung gefüllt und gewogen. Dann goß ich schnell das Reagenzglas mit den ursprünglich angewandten 50 ccm Äther, die jetzt, mit Kohlensäure gesättigt, ein etwas größeres Volumen einnahmen, hinein und wog nochmals. Die Gewichtsdifferenz ergab dann das Gewicht des reinen Äthers, vermehrt um das Gewicht der zu seiner Sättigung bei — 78° nötigen Menge Kohlensäure. Das Ergebnis dieser Methode I folgt mit dem der anderen Methode zusammen in der nächsten Tabelle.

Der zweite Weg war dieser: Ein unversilbertes Dewar-Gefäß wurde in ein großes Glas mit Alkohol hineingestellt, so daß die Wände nicht beschlagen konnten, und man deutlich den Inhalt sehen konnte. Dann wurde etwas Kohlensäureschnee hineingetan und 150 ccm kalten, möglichst gesättigten Äthers dazugegossen. Durch ein Glasrohr leitete ich nun einen Kohlensäurestrom auf den Boden des Gefäßes ein, der Flüssigkeit und Schnee in lebhafte Bewegung brachte. Es wurde nun möglichst der Augenblick abgepaßt, in dem die letzten Flocken fester Kohlensäure verschwanden. Ich nahm jetzt das Gefäß aus dem Alkoholbehälter heraus, trocknete es ab und wog es schnell, ehe sich ein Beschlag auf den Wänden bildete. Da das Gewicht des Gefäßes bekannt war, wußte ich nun, wieviel der Inhalt wog. Das Ergebnis der beiden Methoden war folgendes:

Tabelle 12.

Methode	Volumen u. Gewicht des angewendeten reinen Äthers (vor der Sättigung)		Gewicht desselben (nach der Sättigung)	Auf 100 ccm Anfangsvolumen umgerechnet, Gewicht des gesättigten Äthers	Mittel
I	50 ccm	35,5 g	52,6 g	105,2 g	111,2 g
	50 ccm	35,5 g	56,4 g	112,8 g	
II	150 ccm	106,5 g	170,7 g	113,8 g	
	150 ccm	106,5 g	169,2 g	112,8 g	

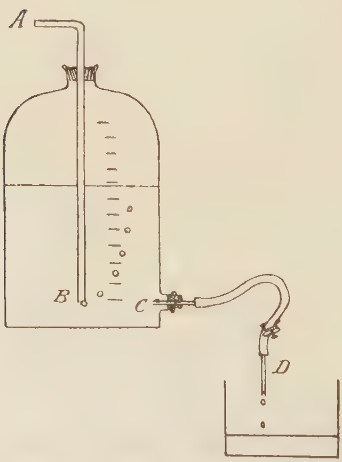
Aus diesen beiden Arten von Messungen fand ich also: 100 ccm oder 71 g Äther wiegen bei -78^0 mit Kohlensäure gesättigt im Mittel 111,2 g; vorher haben wir gesehen, daß die Temperatur der Kältemischung aufhört konstant zu sein, wenn je 100 ccm des anfänglich verwandten Äthers 110,7 g wiegen.

Zweifellos ist in dem Ätherbad also die Temperatur genau so lange konstant, als noch etwas fester Kohlensäureschnee vorhanden ist; jedoch statt etwas tiefer zu liegen, ist sie offenbar höher, wie aus den konstanten positiven Werten Δ der Tabellen 10 und 11 folgt. Ehe wir für diese letztere Tatsache, die der

Roozeboom'schen Erklärung scheinbar widerspricht, die Gründe nachweisen, wollen wir noch die Gasphase des Systemes betrachten.

Solange die Temperatur konstant und die Anzahl der im System vorhandenen Phasen unverändert ist — also zwischen C und D im Diagramm von Roozeboom — darf man ohne weiteres annehmen, daß sich auch die Zusammensetzung des mit der Mischung im Gleichgewicht stehenden Dampfes nicht ändert. Konstanter Druck ist dabei natürlich auch vorausgesetzt; mit ihm zugleich würde sich auch die Temperatur wieder ändern. Die Dampfanalyse brauchte daher nur für irgend ein Äther-Kohlensäureschnee-Bad durchgeführt zu werden. Sie sollte in der Weise erfolgen, daß die aus der Kältemischung unter dem Barometerdruck entweichenden Dämpfe gezwungen wurden, durch ein genau gewogenes Absorptionstürmchen mit konzentrierter Schwefelsäure hindurchzugehen, wobei der Äther unter Bildung von Äthylschwefelsäure zurückgehalten wird. Der übrige, weitaus größere Teil des Dampfes, der aus Kohlendioxyd bestand, sollte dann volumetrisch gemessen werden.

Figur 11.



Zu diesem Zwecke war eine tubulierte 4 Liter-Flasche mittels einer dem Prinzip der Mariotteschen Flasche verwandten Anordnung so eingerichtet worden, daß alles in die Flasche eintretende Gas unter konstantem Druck eintrat (Figur 11). Durch das Rohr AB wurde es unter die Gasometerflüssigkeit geleitet, die auf dem Wege CD abfließen konnte. Als Gasometerflüssigkeit diente Wasser, welches, wenn Kohlensäure aufgefangen und gemessen werden sollte, vorher natürlich mit diesem Gas gesättigt werden mußte. An der Eintrittsstelle B des Gases herrschte

dauernd derselbe Druck, der gleich dem Barometerdruck war, vermindert um den durch die Flüssigkeitssäule BD verursachten Zug.

Sollte der Dampf aus dem Kältebad direkt aufgefangen werden, so wurde die Differenz BD nahezu gleich Null gemacht. Waren noch Absorptionsapparate zwischengeschaltet, so mußte das Rohrende D so weit hinuntergeschoben werden, daß die Wassersäule BD grade den in den Absorptionsgefäßen enthaltenen Flüssigkeitssäulen das Gleichgewicht hielt. Unter diesen Umständen trat das Gas aus dem Dewar-Gefäß in den ersten Absorptionsturm auch grade unter dem äußeren Luftdruck ein. Es wurde dies kontrolliert durch ein offenes Wassermanometer, das an dem Gummistopfen des Dewar-Gefäßes angebracht wurde. Es ließ sich auf diese Weise auch mit beliebiger Geschwindigkeit Gas durch eine ganze Reihe vorgeschalteter Apparate hindurchsaugen. Das in dem Gasometer zu messende Gas stand natürlich bei Beginn der Füllung unter einem geringeren Druck als hernach, wenn die Flasche bereits fast gefüllt war. Die Eichung des Gasometers wurde unter Berücksichtigung dieses Umstandes ausgeführt für den mittleren Marburger Barometerstand (742 mm) und für die mittlere Zimmertemperatur (18°); falls also keine beträchtliche Wassersäule BD den Innendruck verkleinerte, konnten die Volumina ohne Umrechnung direkt abgelesen werden.

Zunächst mußte nun die Probe gemacht werden, ob die Schwefelsäure auch Ätherdampf der hier in Frage kommenden sehr kleinen Konzentration quantitativ zurückhielt. Es wurde dazu ein vorher getrockneter Luftstrom in einen Absorptionsapparat A geleitet, in dem sich eine etwa 10%ige Lösung von Äther in Paraffinöl bei Zimmertemperatur befand; von da aus wurde der reichlich mit Ätherdampf beladene Luftstrom durch zwei hintereinandergeschaltete Absorptionstürmchen B und C, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt waren, geschickt. Sämtliche Absorptionsapparate waren von der Form der dreifach wirkenden Kaliapparate zur Kohlensäurebestimmung nach Bender und

Hobein. Folgende Wägungen zeigen, daß aller aus A entführte Ätherdampf schon im Turm B festgehalten wurde, daß also bereits ein H_2SO_4-Türmchen für die Absorption genügte.

Tabelle 13.

Turm	A	B	C
1. Versuch	— 62,9 mg	+ 62,7 mg	— 0,3 mg
2. Versuch	— 71,6 mg	+ 72,3 mg	+ 0,3 mg

Die Apparate vor standen jeder Wägung eine halbe Stunde lang zum Trocknen über Chlorcalcium unter einer Glasglocke. Die Genauigkeit einer Wägung konnte infolge der großen Oberfläche der Türmchen kaum über 0,5 mg hinaus erhöht werden. Ein Paraffinieren der immerhin etwas hygroskopischen Wände der Glasapparate bewirkte auch keine merkliche Besserung.

Ehe die eigentlichen Dampfanalysen begonnen wurden, führte ich noch die Messung des Partialdrucks von Äther in Luft bei etwa — 78° aus, um hernach vergleichen zu können, ob im Kältebad eine nennenswerte gegenseitige Beeinflussung von Kohlensäure und Äther, die sich durch eine wesentliche Änderung des Ätherpartialdrucks verraten hätte, stattfindet. Es wurde zu dem Zweck ein Absorptionstürmchen mit langen Zuführungsröhren versehen und, mit etwas Äther beschickt, ganz in eine dicke Kältemischung eingebettet, während ein getrockneter Luftstrom langsam hindurchgeleitet wurde. Von da aus gelangte die Luft in ein gewogenes H_2SO_4-Türmchen und wurde dann im Gasometer aufgefangen. Die Luft führte dabei in das Absorptionsgefäß mit Schwefelsäure folgende Mengen Äther ein:

Tabelle 14.

Versuch	Gewichtszunahme des Türmchens	Durchgeleitete Luftmenge	Gewicht des Äthers in 1 Liter Luft
1	7,0 mg	3 Liter	2,33 mg
2	6,4 mg	2,5 „	2,56 mg
3	6,9 mg	3 „	2,30 mg
4 [1])	4,7 mg	2 „	2,35 mg
5 [1])	4,8 mg	2 „	2,40 mg

oder im Mittel auf 1 Liter Luft 2,39 mg Äther.

Unter der Annahme, daß das Molekulargewicht des Ätherdampfes bei der tiefen Temperatur noch normal ist (etwa 75), finden wir, daß 1 Liter Luft $\frac{2,39}{75} = 0,03187$ Millimole Äther mitführt; ferner befanden sich in 1 Liter Luft bei 18° und 730 mm Druck während der Messung etwa $\frac{1000 \cdot 730 \cdot 273}{22,4 \cdot 760 \cdot 291} = 40,23$ Millimole Luft. Demnach kam 1 Millimol Äther auf 1262 Millimole Luft. Der Partialdruck des Ätherdampfes in der Luft würde also bei 760 mm Druck nur $\frac{760}{1262} = 0,06$ mm betragen.[2]) Findet keine wesentliche Beeinflussung zwischen Ätherdampf und Kohlensäure bei tiefer Temperatur statt, so wird auch der Kohlensäurepartialdruck in den Ätherbädern höchstens um 0,06 mm herabgesetzt werden, und das entspräche einer Temperaturerniedrigung um 0,001°. Wir können also schon jetzt sagen, daß in diesem

1) Beim 4. und 5. Versuch wurde mit Äther übersättigte Luft durch den gekühlten Äther hindurchgeleitet; das Ergebnis beweist, daß auch in den Versuchen 1—3 bereits Sättigung der Luft mit Ätherdampf eingetreten war.

2) Anmerkung: Bei dieser Versuchsanordnung ist zu beachten, daß die Luft und später das Kohlendioxyd im Gasometer mit Wasserdampf gesättigt ist, doch hat das erst auf die 3. Dezimale des Resultates einen Einfluß. In Anbetracht der Genauigkeitsgrenze, die durch die Gewichtsbestimmung des absorbierten Ätherdampfes gezogen ist, kann dieser Umstand hier gänzlich vernachlässigt werden.

Fall das Lösungsmittel keine merkliche Temperaturerniedrigung hervorrufen wird. Es wurde nun die bereits oben beschriebene Analyse der Dämpfe, die aus einer Äther-Kohlensäureschnee-Mischung unter Barometerdruck entweichen, vorgenommen. Zu diesen Versuchen wurden zwei der Türmchen mit je zwei Glashähnen versehen, weil die bisher angewandten Verschlüsse der Absorptionsapparate durch Gummikappen ein Herausdiffundieren der Kohlensäure gestattet haben würden. Die Schwefelsäure in den Türmchen wurde vor den Versuchen gründlich mit Kohlensäure gesättigt, zugleich wurde dabei alle Luft aus den Apparaten herausgespült. Bei Wägung der Türmchen vor und nach dem Durchleiten eines bestimmten Volumens der Gase wurde aber immer wieder ein zu hoher und auch wenig konstanter Wert gefunden.

Es gab dies Veranlassung, Messungen über die Menge der bei Zimmertemperatur in H_2SO_4 löslichen Kohlensäure anzustellen. Einen ruhigen Strom von Gas aus Bomben-Kohlensäure gewann ich einfach, indem ich die Gase, die durch Sublimation von Kohlensäureschnee aus einem versilberten Dewar-Gefäß entwichen, auffing und durch die Absorptionsapparate leitete. Es stellte sich bei einer sehr großen Anzahl von Wägungen heraus, daß dabei stets die Schwefelsäure eine Gewichtszunahme erfuhr, auch wenn sicher längst Sättigung für Kohlendioxyd eingetreten war. Doch beschränkte sich diese, wenn mehrere solche Türmchen hintereinander geschaltet wurden, allein auf den ersten Apparat.

Da beim Handhaben von Kohlensäureschnee sich stets etwas Feuchtigkeit aus der Luft auf seiner Oberfläche niederschlägt, hätte die Gewichtszunahme auf Spuren von Wasserdampf beruhen können. Doch traf dies nicht zu, denn die Verhältnisse änderten sich nicht, wenn die Kohlensäure zur Trocknung erst durch ein Chlorcalciumrohr oder sogar durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr hindurchgeleitet wurde. Hingegen trat bei dem Schwefelsäuretürmchen keine solche dauernde Gewichtszunahme ein, wenn ich trockne Kohlensäure aus einem Kipp'schen Apparat verwendete. Es mußte die Fehlerquelle daher in den als Ver-

unreinigung in den Kohlensäure-Bomben enthaltenen Ölen, Kohlenwasserstoffen u. s. w., gesucht werden. Diese Substanzen werden wie der Äther eine weitere Herabsetzung des Kohlensäurepartialdruckes bewirken, jedoch wird der Betrag über den vom Äther verursachten kaum viel hinausgehen, so daß die hierdurch erfolgende Temperaturerniedrigung immer noch nicht meßbar sein wird. Übrigens erleidet der trockne Kohlensäureschnee aus den Bomben ebenfalls diese Beeinflussung. Es mag an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß du Bois in einer Bemerkung[1]) zu Zeleny's Messungen es für nicht ausgeschlossen hält, daß die etwa 1° betragenden Unterschiede zwischen seinen und Zeleny's Temperaturbeobachtungen auf Verwendung von weniger gut gereinigtem Kohlensäureschnee auf Seiten des amerikanischen Forschers beruhten. Er erklärt es deshalb für wünschenswert, eine endgültige Bestimmung unter Verwendung reiner Kohlensäure auszuführen, weil bisher stets mit dem käuflichen Produkt gearbeitet wurde, bei dem nur ein 99,5 %iger CO_2-Gehalt garantiert werden könne.

Durch meine Untersuchung ist dies auf indirektem Wege nun ausgeführt, und das Resultat zeigt, daß die Messungen von Zeleny genauer sind. Denn die Druckgleichheit reinsten Kohlensäureschnees und des Schnees aus Bomben (vgl. Tab. 6) beweist, daß der schwankende Gehalt an Verunreinigungen im käuflichen Produkt (das von Zeleny durch Destillation zudem möglichst gereinigt wurde) für die Temperatur der Bäder ohne jede Bedeutung ist.

Die Messung der Löslichkeit von Kohlensäure in Schwefelsäure wurde mit dem aus dem Kipp'schen Apparat gewonnenen Gas bei 18° und 751 mm Druck ausgeführt. Mittels Pyknometer fand ich das spezifische Gewicht der Schwefelsäure zu 1,838; das entspricht einer 96 %igen Säure. Es mußte berücksichtigt werden, daß bei der Wägung vor Sättigung mit CO_2 neben der Schwefelsäure nur Luft, hernach aber reine Kohlensäure das be-

---

1) Phys. Ztschr. 7, 930 (1906).

kannte Volumen der Türmchen ausfüllte. Die hierdurch verursachte Gewichtszunahme mußte natürlich erst in Abzug gebracht werden, damit die in der Schwefelsäure absorbierte Menge ermittelt werden konnte. Ich fand so, daß im Mittel

	44,288 gr H_2SO_4	43,2 mg CO_2
oder	1 ccm H_2SO_4	1,79 mg CO_2 lösten.

Für Schwefelsäure von derselben Konzentration haben Chr. Bohr[1]) und A. Christoff[2]) bei 20° die Löslichkeit von Kohlensäure untersucht und dafür den Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten zu 0,926 bezw. 0,923 gefunden. Auf der Grundlage des letzteren Wertes würde sich für die in 1 ccm H_2SO_4 lösliche Menge Kohlensäure das Gewicht 1,83 mg ergeben, statt der von mir gefundenen 1,79 mg. Es entspricht dies einer Abweichung um rund 2 %, was bei der von mir angewandten Methode völlig zu erklären ist.

Infolge der Verunreinigungen des Kohlensäureschnees durch Bestandteile, die vom Äther sehr schwer zu trennen sind, mußte das quantitative Verhältnis von Ätherdampf und Kohlensäuregas, wie es aus den Kältebädern entwich, auf einem andern Wege festgestellt werden, als der oben gekennzeichnete war. Denn wenn diese Verunreinigungen an sich auch gering waren, so verursachten sie doch infolge ihrer fortwährenden Anreicherung im Absorptionsmittel Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate, die von gleicher Größenordnung waren, wie die durch Ätherabsorption bewirkten.

Es wurde nun dasselbe Verfahren benutzt, das früher zur Bestimmung des Partialdruckes von Äther in Luft bei — 78° angewandt worden war. Ich kühlte wieder einen Absorptionsapparat mit Äther durch Versenken in ein dickes Kältebad ab und erzielte mittels Durchleiten von reinem Kohlensäuregas eine gesättigte Lösung von Kohlendioxyd in Äther bei — 78°, wie sie in dem Diagramm von Roozeboom dem Punkte D entspricht. Das Ziel, die Zusammensetzung C des mit dieser Lösung in

1) Chr. Bohr, Ztschr. f. phys. Chem. 71, 47 (1910).
2) A. Christoff, Ztschr. f. phys. Chem. 55, 622 (1906).

Gleichgewicht stehenden Dampfes zu ermitteln, wurde nun so erreicht, daß weiterhin ein langsamer Strom von trockner, reiner Kohlensäure durch die Lösung geschickt und dann in der bekannten Weise der Analyse unterworfen wurde. Bei den letzten von diesen Versuchen war der Gasstrom wieder, ehe er in die kalte Mischung trat, mit Ätherdampf übersättigt worden. Das Resultat war in beiden Fällen gleich und ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Tabelle 15.

Versuch	Gewichtszunahme des H_2SO_4-Turmes	Durchgeleitete CO_2-Menge	Gewicht des Äthers auf 1 Liter CO_2
1	4,2 mg	2 Liter	2,1 mg
2	4,6 mg	2 „	2,3 mg
3	4,8 mg	2 „	2,4 mg
4	4,1 mg	2 „	2,05 mg

Im Mittel enthält also 1 Liter Kohlensäure bei dieser tiefen Temperatur 2,21 mg Ätherdampf, während für Luft unter gleichen Verhältnissen 2,39 mg gefunden wurde. Die Werte passen gut zueinander und zeigen, daß eine eben merkliche Erniedrigung des Dampfdruckes des Äthers durch die Auflösung der Kohlensäure erfolgt. Irgend ein wesentlicher Einfluß auf die Badtemperatur ist aber ausgeschlossen, vielmehr müßte die Temperatur praktisch die gleiche sein, als ob zum Partialdruck des reinen Kohlendioxyds noch der des reinen Äthers hinzukäme, d. h. wegen der Kleinheit des letzteren einfach dieselbe wie mit reinem Kohlensäureschnee.

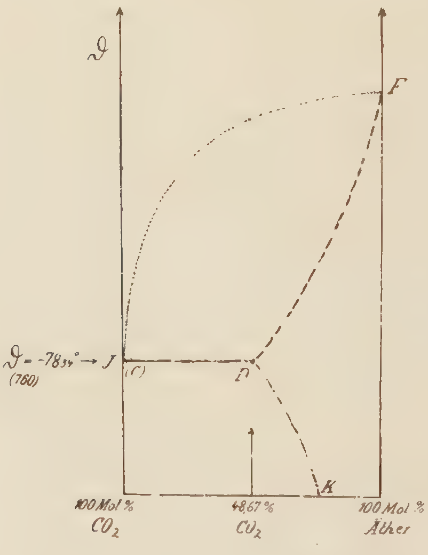
Nach diesen Messungen können wir nun die genaue Lage der Strecke CD angeben. Dazu wollen wir die prozentuale Zusammensetzung, die den Punkten C und D entspricht, in Molen berechnen.

In C kommen auf 1 Liter Kohlensäure bei 18° und 735 mm Druck gemessen 2,21 mg Äther oder $\frac{2,21}{75}$ gleich 0,0295 Millimol Äther, während das Gasvolumen $\frac{1000 \cdot 735 \cdot 273}{22,4 \cdot 760 \cdot 291} = 40,504$

Millimol Kohlensäure enthält. Von 40,533 Molen sind also 0,029 Mole Äther, der Rest Kohlendioxyd; in Prozenten 0,07 % Äther und 99,93 % Kohlensäure.

Im Punkte D kommen nach den Messungen von Tabelle 11 auf 171 g Äther 94,82 g oder auf 100 g Äther 55,4 g Kohlensäure; auf $\frac{100}{75} = 1{,}333$ Mol Äther entfallen daher $\frac{55{,}4}{44} = 1{,}26$ Mol Kohlensäure. Folglich entspricht dem Punkt D eine Zusammensetzung von 51,33 Mol % Äther und 48,67 Mol % Kohlensäure. Bei Verwendung dieser Resultate erhält das für 760 mm Druck gezeichnete ϑ-c = Diagramm von Roozeboom etwa das in Fig. 12 wiedergegebene Aussehen. Bestimmt ist darin aus meinen Messungen nur Lage und Länge der Linie CD, durch die der Betrag der konstanten Temperatur und Zusammensetzung von Bad und Dampf während dieser Temperaturkonstanz dargestellt werden. Die Siedekurve DF der gesättigten Lösung von Kohlensäure in Äther und die dazugehörige Dampfzusammensetzungskurve CF, sowie die Grenzkurve DK für die Sättigung des Äthers mit fester Kohlensäure sind nur in ihrem vermutlichen Verlauf zur besseren Orientierung mit eingezeichnet.

Figur 12.



Wie wir aus der Figur 12 erkennen, liegt der Diagrammpunkt C in unmittelbarster Nähe der Ordinate für 100 % Kohlensäure; somit verschwindet auch praktisch die theoretisch geforderte Temperaturerniedrigung (J—C).

3. Die Veränderlichkeit der gemessenen Gleichgewichtstemperaturen und ihre Ursache.

In der Tat war aber, wie bereits mehrfach bemerkt wurde, immer wieder die Temperatur des Ätherbades um durchschnittlich 0,1° höher als die des trocknen Schnees gefunden worden. Wir kommen nun zu einem letzten Versuch, der dafür eine sehr einfache Deutung gibt. Er bestätigt uns nämlich die Vermutung, daß dies auf rein mechanische Ursachen zurückzuführen ist.

Der trockne Kohlensäureschnee steht im ganzen Dewar-Gefäß dank der vielen kleinen Abzugskanäle in der porösen Masse unter dem jeweiligen Barometerdruck. Unsere Temperaturmeßmethode, die den Kohlensäuredampfdruck an der Meßstelle mit dem Barometerdruck vergleicht, gibt daher die Druckdifferenz $\Delta = 0$ an. In den Ätherbädern, gleichgültig ob dünnflüssig oder breiig, stehen die unteren Schneemassen nicht nur unter Barometerdruck; es kommt vielmehr noch der Druck der Äthersäule hinzu. Um die Meßstelle möglichst genau zu kennen, wurde das in Figur 8 abgebildete Dampfdruckthermometer so umgeändert, daß an Stelle des unteren, 5 cm langen, zylindrischen Behälters eine kleine Kugel von etwa 2 cm Durchmesser angebracht wurde. Die Anordnung der Gaszuführung durch den zugleich auf 28 cm verlängerten Stiel des Thermometers blieb wie bisher.

Es zeigt nun folgende, an ganz dünnen Bädern ausgeführte Untersuchung, wie in der Tat die Werte Δ mit der Höhe der Flüssigkeitssäule zunehmen. In der folgenden Tabelle ist h die ganze Badhöhe, und da die eigentliche Temperaturmeßstelle etwa 2,5 cm über dem Boden des Gefäßes sich befand, ist die Höhe der Flüssigkeitssäule über dieser Stelle $h' = (h - 2,5)$ cm. Die Änderung, die Δ in cm erfährt, wenn sich h′ um 1 cm ändert, beträgt im Mittel $\frac{\Delta}{h'} = 0,077$. Diese Konstante muß nun gleich dem spezifischen Gewicht des gesättigten Äthers bei — 78°, das sehr nahe gleich 1 war, geteilt durch das spezifische Gewicht des Quecksilbers im Manometer sein. Das trifft in der Tat genau zu, wenn das spezifische Gewicht der kalten gesättigten

Tabelle 16.

	Zeit	Δ cm	h cm	h′cm	$\frac{\Delta}{h'}$
I	12 h ··· 10 15 20 25 30	+ 1,30 1,35 1,38 1,34 1,33	19,0	16,5	0,081
II	9 h ··· 30 35 45 55 10 h 00	+ 0,97 0,93 0,93 0,92 0,97	15,5	13,0	0,073
III	10 h ··· 20 25 30 40 45	+ 0,59 0,58 0,57 0,59 0,59	9,5	7,0	0,083
IV	11 h ··· 20 25 40 45 50 55	+ 0,18 0,17 0,19 0,17 0,16 0,18	5,0	2,5	0,070

Lösung zu 1,043 angenommen wird; denn dann berechnet sich $\frac{\Delta}{h'} = \frac{1,043}{13,56} = 0,077$. Es ist also das Verhalten der untersuchten flüssigen Bäder in voller Übereinstimmung mit der Annahme, daß lediglich der Druck, unter dem der aus reinem Kohlendioxyd bestehende Bodenkörper sich befindet (Atmosphärendruck + hydrostatischer Druck), die Badtemperatur bestimmt.

D. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Bei der Eichung von Thermoelementen darf man nicht in der gleichen Weise wie beim Widerstandsthermometer über große Intervalle interpolieren.

2. Es ist eine neue Methode ausgearbeitet worden, die es in vielen Fällen gestatten wird, Temperaturdifferenzen sehr leicht mit außerordentlicher Genauigkeit zu bestimmen.

3. Den Angaben, daß einige Kältebäder mit Kohlensäureschnee (vor allem das Acetonbad) eine erheblich tiefere Temperatur als reiner, trockner Kohlensäureschnee besitzen, liegt, soweit es in dieser Arbeit geprüft worden ist, der Fehler zu Grunde, daß unter Mitwirkung der Lösungswärme erreichte, zufällige Temperaturen anstatt der wahren, konstanten Gleichgewichtstemperaturen gemessen worden sind.

4. Es ist experimentell bestätigt worden, daß die Anschauung von B. Roozeboom über die Temperaturverhältnisse in Mischungen mit Kohlensäureschnee beim Ätherbad prinzipiell richtig ist.

5. Im Ätherbade ist der Partialdruck des Äthers praktisch zu vernachlässigen. Die Gleichgewichtstemperatur müßte daher eigentlich mit der des reinen Kohlensäureschnees zusammenfallen.

6. Die Gleichgewichtstemperatur der Bäder mit Flüssigkeiten liegt bei Äther, Alkohol und Aceton etwas höher als die des reinen Kohlensäureschnees. Diese Erscheinung beruht darauf, daß außer dem Luftdruck noch der hydrostatische Druck der Flüssigkeit, die über dem aus reinem Kohlendioxyd bestehenden Bodenkörper sich befindet, zu überwinden ist. Die gefundenen Temperaturdifferenzen fallen mit den aus dem Druck der Flüssigkeitssäule berechneten zusammen.

7. Temperaturkonstanz ist bei allen Bädern vorhanden, solange überhaupt festes Kohlendioxyd als dritte Phase zugegen ist.

Auch an dieser Stelle möchte ich

Herrn Professor Dr. A. Thiel

für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine dauernde aufopfernde Hilfe bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ferner bin ich

Herrn Professor Dr. F. Richarz

zu Dank verpflichtet für die freundliche Erlaubnis, die Untersuchungen in dem seiner Leitung unterstehenden Institut ausführen zu dürfen, und für das Interesse, das er den Ergebnissen entgegengebracht hat.

Lebenslauf.

Am 30. April 1887 wurde ich, **Eduard Caspar**, in Magdeburg geboren als Sohn des Geh. Konsistorial-Rates Dr. iur. **Wilhelm Caspar** und seiner Gattin Elisabeth, geb. Wilmanns. Ich bin evangel. Bekenntnisses und preußischer Staatsangehöriger.

Von Ostern 1893 bis Ostern 1896 besuchte ich in Magdeburg die städtische Vorbereitungsschule und dann $1^1/_2$ Jahre lang das Pädagogium vom Kloster Unserer Lieben Frauen. Im Herbst 1898 trat ich in das städtische Realgymnasium ein, welche Anstalt ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

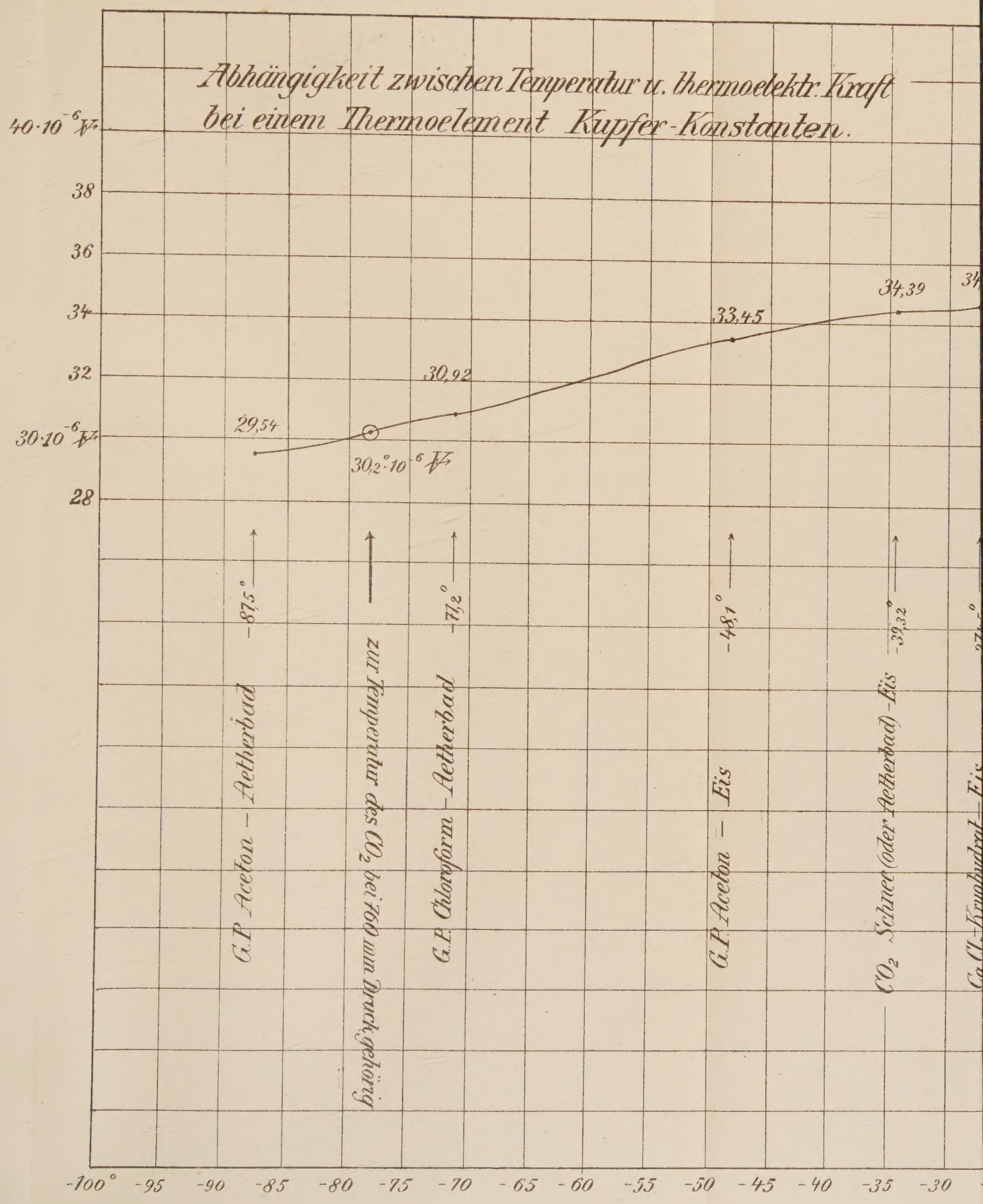
Nachdem ich im S.-S. 1908 die Universität Halle und im darauf folgenden Winter die Universität Berlin besucht hatte, bezog ich Ostern 1909 die Universität Marburg. Das Examen Rigorosum bestand ich daselbst am 19. Februar 1913.

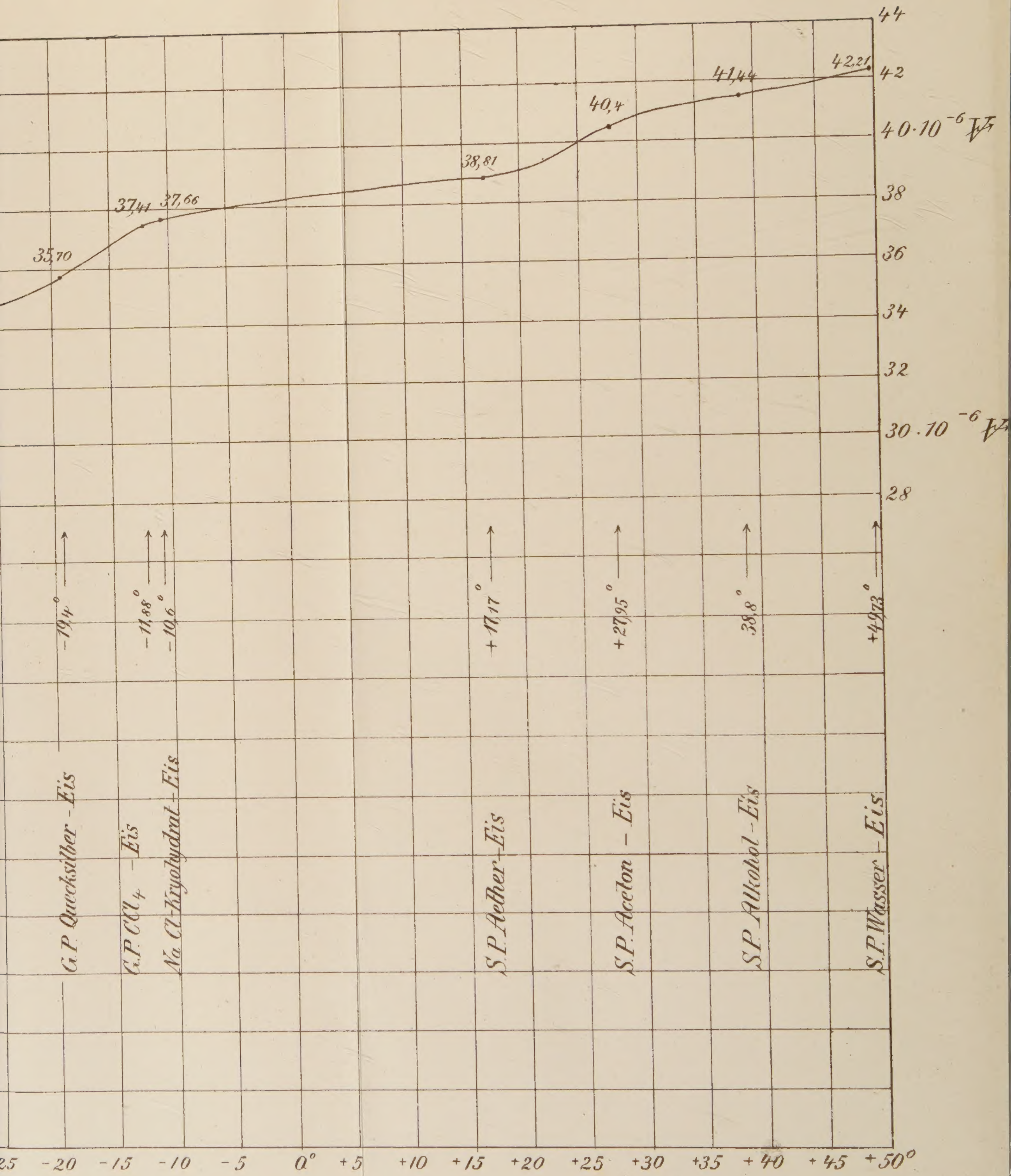
Meine akademischen Lehrer, denen ich ein dankbares Andenken bewahre, waren:

in Halle: Dorn, Eberhard, Gutzmer, Hausleiter, Muff, Wangerin:

in Berlin: Börnstein, Harnack, Landau, Wagner, v. Wilamovitz Moellendorf.

in Marburg: Bauer, v. Dalwigk, Feußner, Hellinger, Hensel, Kayser, Natorp, Neumann, Rade, Richarz, Schulze, Schwarz, Thiel, Zincke.


Abhängigkeit zwischen Temperatur u. thermoelektr. Kraft
bei einem Thermoelement Kupfer-Konstanten.
40·10^-6 V
38
36
34
32
30·10^-6 V
28
29,54
30,2·10^-6 V
30,92
33,45
34,39
G.P. Aceton – Aetherbad –87,5°
zur Temperatur des CO2 bei 760 mm Druck gehörig
G.P. Chloroform – Aetherbad –77,2°
G.P. Aceton – Eis –48,1°
CO2 Schnee (oder Aetherbad) – Eis –39,32°
-100° -95 -90 -85 -80 -75 -70 -65 -60 -55 -50 -45 -40 -35 -30


44
42,21
42
41,44
40,4
40·10^-6 V
38,81
38
37,41
37,66
35,70
36
34
32
30·10^-6 V
28
-19,4°
-11,88°
-10,6°
+17,17°
+27,95°
38,8°
+49,73°
G.P. Quecksilber - Eis
G.P. CCl4 - Eis
Na Cl-Kryohydrat-Eis
S.P. Aether-Eis
S.P. Aceton - Eis
S.P. Alkohol - Eis
S.P. Wasser - Eis
-25
-20
-15
-10
-5
0°
+5
+10
+15
+20
+25
+30
+35
+40
+45
+50°